

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ESTADOS VIA FILTROS BAYESIANOS EM  
UM PROCESSO DE ADSORÇÃO DE  $\text{SO}_4^{-2}$  EM RESINAS DE TROCA IÔNICA.**

**RHYNARA NIANDRA SILVA DE CARVALHO**

ALEGRE, ES

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ESTADOS VIA FILTROS BAYESIANOS EM  
UM PROCESSO DE ADSORÇÃO DE  $\text{SO}_4^{2-}$  EM RESINAS DE TROCA IÔNICA.**

**RHYNARA NIANDRA SILVA DE CARVALHO**

ALEGRE, ES

2018

**Rhynara Niandra Silva de Carvalho**

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ESTADOS VIA FILTROS BAYESIANOS EM  
UM PROCESSO DE ADSORÇÃO DE  $\text{SO}_4^{2-}$  EM RESINAS DE TROCA IÔNICA.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Modelagem, Otimização e Análise de Processos

Orientador: Prof. D. Sc. Wellington Betencurte da Silva

Coorientadores: Prof. D. Sc. Julio Cesar Sampaio Dutra

Prof. D. Sc. Damaris Guimarães

ALEGRE, ES

Fevereiro, 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)  
**Bibliotecário: Felício Gomes Corteletti – CRB-6 ES-000646/O**

---

C331e Carvalho, Rhynara Niandra Silva de, 1991-  
Estimação de parâmetros e estados via filtros Bayesianos em um processo de adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  em resinas de troca iônica / Rhynara Niandra Silva de Carvalho. – 2018.  
86 f. : il.

Orientador: Wellington Betencurte da Silva.  
Coorientadores: Julio Cesar Sampaio Dutra; Damaris Guimarães.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Filtro de partículas. 2. Modelagem de processos. 3. Adsorção. 4. Troca iônica I. Silva, Wellington Betencurte da. II. Dutra, Julio Cesar Sampaio. III. Guimarães Damaris. IV. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. V. Título.

CDU: 66.0

---

Rhynara Niandra Silva de Carvalho

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E ESTADOS VIA FILTROS BAYESIANOS EM  
UM PROCESSO DE ADSORÇÃO DE  $\text{SO}_4^{-2}$  EM RESINAS DE TROCA IÔNICA.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 23 de fevereiro de 2018.

---

Prof. Dr. Wellington Betencurte da Silva  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. José Mir Justino da Costa  
Universidade Federal do Amazonas

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, inicio meus agradecimentos a Deus por me guiar, me dar forças e sabedoria diante de tantas escolhas e momentos, tornando-me preparada para seguir em frente a cada novo dia.

Aos meus queridos orientadores, Wellington, Julio e Damaris, eu nunca poderei agradecer o quanto vocês me ajudaram e contribuíram para o sucesso deste trabalho. Agradeço por toda paciência, compreensão e exemplo de profissionalismo. Vocês foram anjos colocados em meu caminho.

Agradeço também ao professor Versiane por autorizar juntamente com a professora Damaris a utilização dos dados experimentais neste trabalho.

Agradeço aos meus pais, por todo apoio e amor incondicional. Obrigada por vocês me incentivarem em direção ao sucesso dos meus desafios e ainda me ensinarem a nunca desistir.

A todas minhas amigas e amigos conquistados neste caminho, obrigada pelo companheirismo. Ana Júlia, Flaviane, Rayane, Thais, Talita e Rhuany, sem vocês meus dias teriam sido muito mais difíceis, a amizade foi essencial para vencer os momentos de tristeza e de alegria.

Agradeço também à FAPES pela concessão da bolsa e à UFES por todo apoio disponibilizado.

Por fim, é com grande felicidade que agradeço a todos vocês!

*“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais volta ao seu tamanho original”.*

*Albert Einstein.*

## RESUMO

CARVALHO, Rhynara Niandra Silva de. **Estimação de parâmetros e estados via filtros Bayesianos em um processo de adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  em resinas de troca iônica**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Wellington Betencurte da Silva. Coorientadores: Julio Cesar Sampaio Dutra e Damaris Guimarães.

No processo de adsorção em colunas de leito fixo, muito empregado no tratamento de efluentes, as medidas obtidas ao final da coluna permitem identificar a eficiência do processo, porém são acompanhadas de ruídos provenientes de equipamentos de medição. Uma vez que esses sistemas são considerados dinâmicos, o monitoramento em tempo real deste processo se torna um grande desafio para a indústria, a fim de fornecer uma análise mais precisa do processo. Assim, o presente trabalho demonstra a eficiência do filtro de partículas conhecido como Amostragem e Reamostragem por Importância (SIR) como uma ferramenta rápida e robusta para estimar e monitorar a remoção de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) em uma coluna de adsorção de leito fixo. O modelo de leito fixo e o modelo de taxa de transferência de massa foram utilizados para representar todo o processo e as medidas experimentais foram utilizadas para validar a metodologia utilizada. O desempenho do filtro de partículas foi avaliado por meio da análise do erro quadrático médio (RMS) e do desvio absoluto médio (MAD), bem como da verificação do tempo computacional. Foi observado que as partículas geradas não sofreram degeneração por meio da verificação do tamanho efetivo da amostra ( $N_{\text{eff}}$ ) e o filtro SIR apresentou melhor desempenho na estimação quando foi utilizado um maior valor para o número de partículas ( $N_p$ ) e para o desvio do modelo de evolução ( $\sigma_m$ ). Além disso, a estimação da vazão foi de grande importância para que o filtro conseguisse realizar estimativas confiáveis. Na análise das isotermas, a escolha não influenciou na estimação dos estados. Observaram-se resultados satisfatórios e com aplicabilidade notável, uma vez que o filtro ainda não foi utilizado para esse tipo de processo na literatura.

Palavras-chave: Estimação de Estados, Filtro de Partículas, Modelagem, Adsorção, Leito fixo.



## ABSTRACT

CARVALHO, Rhynara Niandra Silva de. **Estimation of parameters and states using Bayesian particle filter for  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorption process in fixed bed column.**

2017. Dissertation (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Wellington Betencurte da Silva. Co-advisers: Julio Cesar Sampaio Dutra and Damaris Guimarães.

In the adsorption processes in fixed bed columns, which is very applied for the treatment of effluents, the measurements obtained at the end of the column allow to identify the efficiency of the process, but are accompanied by noise from measuring equipment. Since such systems are considered to be dynamic, therefore, the real-time monitoring of this process becomes a major challenge for the industry in order to providing a more accurate analysis of the process. Thus, the present work demonstrates the efficiency of the particle filter known as Sampling Importance Resampling (SIR) as a fast and robust tool for estimation and monitoring in a problem of sulfate ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) removal in a fixed bed adsorption column. The fixed bed model and the mass transfer rate model were used to represent the whole process and experimental measures were used to validate the methodology used. Particle filter performance was evaluated through Root Mean Square Error (RMS) and Mean Absolute Deviation (MAD) analysis, as well as computational time verification. It was observed that the generated particles did not show degeneration by means of the verification of effective sample size ( $N_{\text{eff}}$ ) and the SIR filter presented better performance in the estimation when a higher value was used for the number of particles ( $N_p$ ) and for the deviation of the model of evolution ( $\sigma_m$ ). In addition, flow estimation was of great importance for the filter to be able to make reliable estimates. In the analysis of the isotherms, the choice did not influence the estimation of the states. It was observed satisfactory results were observed and with remarkable applicability, once the use of the SIR filter has not yet been used to this type of process in the literature.

Keywords: State Estimation, Particle Filter, Modeling, Adsorption, Fixed bed.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da curva de ruptura.....	30
Figura 2 – Representação do filtro de Amostragem e Reamostragem por Importância (SIR).....	41
Figura 3 – Representação esquemática do monitoramento de uma coluna de adsorção.....	46
Figura 4 – Etapas do algoritmo SIR.....	53
Figura 5 – Filtro de partículas SIR, utilizando 10 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão.....	60
Figura 6 – Filtro de partículas SIR, utilizando 100 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão.....	61
Figura 7 – Filtro de partículas SIR, utilizando 500 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão.....	62
Figura 8 – Filtro de partículas SIR, utilizando 1000 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão.....	63
Figura 9 – Filtro de partículas SIR, utilizando 500 partículas, 5% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão.....	65
Figura 10 – Filtro de partículas SIR, utilizando 500 partículas, 10% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão.....	66
Figura 11 – Filtro de partículas SIR, utilizando 500 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão.....	67
Figura 12 – Comportamento da remoção de sulfato em diferentes posições do leito adsorvente ao decorrer do tempo.....	68
Figura 13 – Comportamento da vazão estimada por meio da distribuição uniforme (A) e normal (B) ao decorrer do tempo.....	69
Figura 14 – Autocorrelação amostral.....	71
Figura 15 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Langmuir.....	73

Figura 16 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Freundlich.....	74
Figura 17 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Toth.....	74
Figura 18 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Redlich-Peterson.....	74
Figura 19 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Radke-Prausnitz.....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Custos das técnicas de tratamento do sulfato.....	24
Tabela 2 – Parâmetros operacionais da coluna e do processo.....	47
Tabela 3 – Formulações matemáticas do modelo LDF.....	49
Tabela 4 – Formulações matemáticas do modelo do leito fixo.....	51
Tabela 5 – Tamanho efetivo da amostra ( $N_{eff}$ ), considerando distribuição uniforme da vazão e diferentes números de partículas.....	56
Tabela 6 – Tamanho efetivo da amostra ( $N_{eff}$ ), considerando distribuição normal da vazão e diferentes números de partículas.....	57
Tabela 7 – Variação do número de partículas ( $N_p$ ), considerando distribuição uniforme da vazão e 30% de desvio do modelo de evolução.....	58
Tabela 8 – Variação do número de partículas ( $N_p$ ), considerando distribuição normal da vazão e 30% de desvio do modelo de evolução.....	59
Tabela 9 – Variação do desvio do modelo de evolução, considerando distribuição uniforme da vazão e 500 partículas.....	64
Tabela 10 – Variação do desvio do modelo de evolução, considerando distribuição normal da vazão e 500 partículas.....	64
Tabela 11 – Utilização de diferentes isotermas, considerando distribuição uniforme da vazão e 30% de desvio do modelo de evolução, para 500 partículas.....	72

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Isoterma de Langmuir.....	26
Equação 2 – Isoterma de Freundlich.....	27
Equação 3 – Isoterma de Toth.....	28
Equação 4 – Isoterma de Redlich e Perterson.....	28
Equação 5 – Isoterma de Radke e Prausnitz.....	29
Equação 6 – Balanço de massa do leito fixo .....	32
Equação 7 – Modelo diferencial de uma coluna de leito fixo.....	32
Equação 8 – Modelo da dispersão axial em colunas de leito fixo.....	33
Equação 9 – Modelo da força motriz linear (LDF).....	34
Equação 10 – Modelo de Bohart-Adams.....	35
Equação 11 – Balanço de massa do modelo de Thomas.....	36
Equação 12 – Modelo de Thomas .....	36
Equação 13 – Evolução temporal do modelo dinâmico.....	37
Equação 14 – Evolução Temporal das medições.....	37
Equação 15 – Modelo do teorema de Bayes.....	38
Equação 16 – Tamanho efetivo da amostra (Neff).....	41
Equação 17 – Modelo do leito fixo.....	48
Equação 18 – Modelo adimensional do leito fixo.....	50
Equação 19 – Aproximações da derivada de primeira ordem.....	52
Equação 20 – Aproximações da derivada de segunda ordem.....	52
Equação 21 – Modelo discretizado do leito fixo para domínio.....	52
Equação 22 – Modelo discretizado do leito fixo para $i=1$ .....	52
Equação 23 – Modelo discretizado do leito fixo para domínio $i=N$ .....	52
Equação 24 – Modelo de evolução temporal de uma coluna de adsorção.....	53
Equação 25 – Modelo de estimação da vazão por meio da distribuição uniforme....	54
Equação 26 – Modelo de estimação da vazão por meio da distribuição normal.....	54
Equação 27 – Erro médio quadrático (RMS).....	54
Equação 28 – Erro médio absoluto (MAD).....	54
Equação 29 - Intervalo de credibilidade superior.....	55
Equação 30 - Intervalo de credibilidade inferior.....	55

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$q_{eq}$  - quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente (mg/g)  
 $q_{max}$  - quantidade máxima de adsorvato adsorvida (mg/g)  
 $q$  - concentração média de adsorvato no adsorvente (mg/m<sup>3</sup>)  
 $C_{eq}$  - concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg/m<sup>3</sup>)  
 $C$  é a concentração do adsorvato da fase líquida (mg/m<sup>3</sup>)  
 $C_j$  - concentração da espécie  $j$  na fase líquida (mg/m<sup>3</sup>)  
 $C_0$  – concentração inicial (mg/m<sup>3</sup>)  
 $z$  - coordenada axial ao longo da coluna (m)  
 $t$  – tempo de operação da coluna (min)  
 $\rho_L$  - densidade do adsorvente (leito) (mg/m<sup>3</sup>)  
 $d_p$  – diâmetro da partícula (m)  
 $r_p$  – raio da partícula (m)  
 $L$  – Altura do leito (m)  
 $S$  – área da seção transversal da coluna (m<sup>2</sup>)  
 $D_L$  - coeficiente de dispersão axial (m<sup>2</sup>/min)  
 $D^o_{Na}$  - Difusividade molecular do sódio (m<sup>2</sup>/min)  
 $D^o_{SO4}$  - Difusividade molecular do sulfato (m<sup>2</sup>/min)  
 $D_m$  - difusividade molecular do soluto na fase fluida (m<sup>2</sup>/min)  
 $\mu_m$  – viscosidade da mistura (mg/m.min)  
 $a_v$  - área da superfície da partícula do adsorvente (m<sup>2</sup>)  
 $v_s$  - velocidade superficial (m/min)  
 $u_0$  - velocidade intersticial (m/min)  
 $Q$  – vazão (m<sup>3</sup>/min)  
 $b$  - constante de Langmuir (m<sup>3</sup>/mg)  
 $K_F$  - capacidade de adsorção do adsorvente de Freundlich (mg/g)  
 $n$  - fator de intensidade da adsorção de Freundlich (adimensional)  
 $b^*$  - constante da isoterma de Toth (m<sup>3</sup>/mg)  
 $\alpha$  - parâmetro de heterogeneidade de Toth (adimensional)  
 $K_R$  - constante da isoterma de Redlich-Peterson (m<sup>3</sup>/mg)  
 $a_R$  - constante de Redlich-Peterson (mg<sup>-1</sup>)  
 $\beta$  - parâmetro de heterogeneidade de Redlich-Peterson (adimensional)  
 $K_{RP}$  - constante de equilíbrio de Radke- Prausnitz (m<sup>3</sup>/mg)  
 $m_{RP}$  – constante do modelo de Radke- Prausnitz (adimensional)

$\varepsilon$  - porosidade do leito (adimensional)

$k_e$  - coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo à partícula (m/min)

$K_{BA}$  - constante cinética de adsorção de Bohart–Adams (m<sup>3</sup>/mg.min)

$K_{T1}$  - constante de velocidade da reação no sentido direto (m<sup>3</sup>/mg.min)

$K_{T2}$  - constante de velocidade da reação no sentido contrário (m<sup>3</sup>/mg.min)

Re - Número de Reynolds (adimensional)

Sc - Número de Schmidt (adimensional)

Sh – Número de Sherwood (adimensional)

Pe - Número de Peclet (adimensional)

$\tau$  - coordenada do tempo (adimensional)

x - coordenada espacial (adimensional)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>19</b>
3.1	Efluentes industriais .....	19
3.1.1	<i>Efluentes com alto teor de sulfato.....</i>	<i>20</i>
3.1.2	<i>Tratamento de efluentes com alto teor de sulfato .....</i>	<i>21</i>
3.2	Fenômeno de adsorção .....	24
3.2.1	<i>Equilíbrio de adsorção .....</i>	<i>25</i>
3.3	Adsorção em colunas de leito fixo .....	29
3.3.1	<i>Modelagem da adsorção em colunas de leito fixo .....</i>	<i>31</i>
3.3.2	<i>Modelagem da transferência de massa .....</i>	<i>33</i>
3.4	Monitoramento de processos e estimativa de estados .....	37
3.5	Métodos Bayesianos .....	38
3.5.1	<i>Filtro de partículas .....</i>	<i>40</i>
3.5.2	<i>Aplicabilidade do filtro de partículas na estimação de estados .....</i>	<i>42</i>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>46</b>
4.1	Contextualização do problema .....	46
4.2	Obtenção dos dados .....	47
4.3	Definição dos modelos e formulações necessárias à modelagem.....	47
4.4	Adimensionamento do modelo .....	49
4.5	Aplicação do Método das Linhas.....	51
4.6	Implementação do filtro de partículas.....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
5.1	Análise do tamanho efetivo da amostra ( $N_{eff}$ ).....	56
5.2	Análise do número de partículas ( $N_p$ ).....	58
5.3	Análise das incertezas do modelo de evolução .....	64
5.4	Análise da vazão estimada .....	69
5.5	Análise da autocorrelação.....	71
5.6	Análise da influência das isotermas na estimação de parâmetros.....	72
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>77</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A água é uma das principais constituintes do meio ambiente, e consequentemente se torna um dos recursos mais prejudicados pela poluição ambiental. Em decorrência do estilo de vida da sociedade, a cada dia são descarregadas toneladas de subprodutos no meio ambiente de forma a manter o consumismo da sociedade (PICHLER *et al.*, 2017). Esses subprodutos, quando lançados no solo, rios ou na atmosfera, contribuem para a poluição a qual é definida, como a introdução de matéria ou energia no meio ambiente podendo afetar de forma negativa a sociedade ou outros elementos (CONAMA, 1990).

A taxa de poluição dos recursos hídricos tem aumentado de forma significativa com o crescimento da industrialização, juntamente com a acelerada e improvidente urbanização (SAJID *et al.* 2017). Tal fato apresenta um grande obstáculo para a natureza, pois à medida que há crescimento econômico e populacional, mais interferências são causadas no ciclo hídrico.

Embora grande parte dos efluentes residuais descarregados nas águas superficiais passe por algum tipo de tratamento conforme imposto pela legislação, ainda assim é importante expor que são eliminados efluentes não tratados, ou com concentrações acima dos limites permissíveis, o que influi na capacidade dos recursos hídricos em lidar com essa carga de poluição (SCHAFFNER; BADER; SCHEIDEGGER, 2009). Além disso, infelizmente, grande parte dos contaminantes na água representa algum perigo para o meio ambiente e para a saúde humana, passando a ser um problema não apenas local, e sim um problema que se transfere a outras regiões envolvendo espaço e tempo (WHITE; RASMUSSEN, 1998; RUZOL *et al.*, 2017). A geração de efluentes em diversos setores industriais se torna um fato inevitável. No entanto, reduzir o lançamento desses contaminantes com tecnologias de tratamento de forma a manter a carga natural de ambientes aquáticos é um dos grandes desafios dos diversos setores industriais.

Dentre às diversas tecnologias existentes para o tratamento de efluentes industriais, o fenômeno da adsorção em processos de troca iônica destaca-se por apresentar vantagens, com um custo operacional médio e uma alta eficiência, quando comparado a outras técnicas como, por exemplo, de separação por membrana e eletrodialise (BHATNAGAR E SILLANPÄÄ; 2011). Assim, a utilização de colunas de adsorção com leito fixo tem sido estudada por muitos autores com o intuito de obter melhorias tanto na eficiência do fenômeno da adsorção quanto no projeto das

melhores condições de operação, para remoção de contaminantes nocivos ao meio ambiente (GHORAI; PANT, 2004; BARROS *et al.* 2004; CALERO *et al.* 2009; CHU *et al.* 2010) e mais especificadamente, na remoção de sulfato (HAGHSHENO *et al.* 2009; SILVA; LIMA; LEÃO, 2012; GUIMARÃES; LEÃO, 2014a; GUIMARÃES; LEÃO, 2014b).

Uma das formas de representar a dinâmica de uma coluna e assim poder avaliar o processo é com utilização de modelos matemáticos. Os modelos matemáticos são capazes de prever o comportamento da adsorção ao longo do tempo, contribuindo para ações de melhoria. A sua finalidade está na melhor compreensão de sistemas dinâmicos e obtenção de explicações que seriam difíceis de serem obtidas experimentalmente, poderia ser custoso ou gastaria muito tempo (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2013).

Em linhas industriais, os modelos podem dar apoio a um monitoramento *online* quando combinados com ferramentas de estimação. O monitoramento em tempo real é uma etapa importante, pois permite acompanhar as condições do sistema, avaliando e monitorando as irregularidades em seu comportamento, sendo então possível estabelecer medidas de controle, de modo a garantir a eficiência da adsorção. Porém, a execução de um monitoramento satisfatório é consequência de medidas do processo confiáveis e um modelo que represente adequadamente a coluna e o fenômeno da adsorção (KHATIBISEPEHR; HUANG; KHARE, 2013).

Normalmente, as medidas realizadas ao final de uma coluna de adsorção são corrompidas por ruídos, característicos dos instrumentos de medição. Logo, com o propósito de realizar um monitoramento adequado, podem ser empregados estimadores de estado a fim de reduzir as incertezas das medições e assim possibilitar avaliações fundamentadas em valores confiáveis. Dentre as abordagens existentes, a estimativa de estados por meio do Filtro de Partículas surge como uma interessante ferramenta, pois é capaz de reduzir o grau de incertezas sobre os dados medidos e assim, fornecer as estimativas dos estados e parâmetros de um processo. Dessa forma, é possível realizar o monitoramento em tempo real a partir de medidas com maior confiabilidade (SHAO; HUANG; LEE, 2010).

Assim, o presente estudo propõe preencher a lacuna existente na literatura sobre a abordagem bayesiana na estimação de parâmetros e estados de uma coluna de troca iônica. Especificamente, o filtro de partículas é usado para avaliação de parâmetros e monitoramento em tempo real de estados latentes, para descrever o comportamento de adsorção ao longo do tempo de forma confiável e precisa. Esta

proposta torna-se relevante uma vez que esta aplicação é nova no contexto, as incertezas decorrentes dos equipamentos de medição podem ser reduzidas e uma análise mais precisa da adsorção ao longo do tempo pode ser realizada.

## 2 OBJETIVOS

Considerando a grande relevância em obter dados com alto grau de confiabilidade para o monitoramento *online* de processos industriais, esta dissertação foi desenvolvida com o objetivo de implementar filtros Bayesianos, mais especificamente o Filtro de Partículas visando ao acompanhamento *online* do processo de adsorção de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) em uma coluna de leito fixo empregada no tratamento de efluentes. De forma a atingir tal proposta, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- a. Definição dos modelos pertinentes ao processo de adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  em coluna de leito fixo;
- b. Obtenção dos parâmetros e medidas necessárias na modelagem;
- c. Discretização dos modelos;
- d. Implementação do Filtro de Partículas;
- e. Análise do desempenho do filtro empregado na estimação de estados e parâmetros.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão da literatura sobre a qual este trabalho foi fundamentado, compreendendo desde a origem do problema do descarte de efluentes industriais, suas possíveis formas de tratamento, com foco na técnica de troca iônica, até as soluções que envolvam melhorias no processo e na forma que o mesmo é monitorado, utilizando ferramentas computacionais.

#### 3.1 Efluentes industriais

O termo efluente líquido industrial é definido conforme a Norma Brasileira – NBR 9800 de 1987, como o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, incluindo despejos oriundos de processo industrial, águas de refrigerações poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico (ABNT, 1987).

A grande diversidade de fontes industriais, como indústrias de cerâmicas, fertilizantes, mineradoras, siderúrgicas, alimentícias, entre outras, origina diferentes tipos de efluentes cada qual com diversos compostos químicos. Entre eles podem ser encontrados, metais pesados, hidrocarbonetos poliaromáticos (SAJID *et al.*, 2017), compostos de nitrogênio e fósforo (QASIM; MANE, 2013), compostos de sulfato (MAMELKINA *et al.*, 2017) entre tantos outros compostos orgânicos e inorgânicos (YOUNAS *et al.*, 2017).

As normas do CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011 são responsáveis por estabelecer condições e padrões de lançamento de efluentes, entre outras providências a serem seguidas de forma a mitigar impactos causados pela poluição da água. A importância de tais instrumentos é evidenciada no fato de que gerenciar a qualidade da água tornou-se uma questão crítica para as indústrias devido aos custos para manter os padrões de qualidade dos corpos hídricos, segundo a classificação recebida pelos mesmos em tais normas, bem como os custos relacionados ao ecossistema (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011; GUNAWARDENA *et al.*, 2017).

Os custos ambientais decorrentes do não atendimento à legislação, ou de sua ineficiência, embora significativos, são difíceis de serem mensurados. Esses custos não envolvem somente o valor a ser pago para devolver a qualidade natural das águas, mas incluem os prejuízos causados a toda biota, gerando instabilidades nos

processos e funções do ecossistema, como ciclos de carbono, de nutrientes e hidrológicos (BERGSTROM; RUSSELL; LOOMIS, 2016).

Conhecer a origem do efluente de um processo industrial, assim como os parâmetros físico-químicos e/ou biológicos que o caracterizam é importante na busca de um tratamento adequado ou de melhorias desse processo. A partir de uma caracterização completa do efluente e do conhecimento dos parâmetros presentes, é possível definir metas de redução e/ou controle em conformidade com a legislação de forma a reduzir os impactos que o efluente poderia oferecer tanto ao meio ambiente, quanto à saúde pública (BELTRAME; LHAMBY; BELTRAME, 2016).

### 3.1.1 Efluentes com alto teor de sulfato

O sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é um íon comum em águas naturais e pode estar presente em altas concentrações em efluentes de origem industrial, como águas residuais mineiras, metalúrgicas, têxteis, aterros, fertilizantes, entre outras. Assim, as características do efluente irão depender do tipo de processo empregado em cada indústria (DOU *et al.*, 2017; SILVA; LIMA; LEÃO, 2012).

Em ambientes naturais, o sulfato pode estar presente na água, sendo proveniente do arraste de minerais de rochas, como Barita ( $\text{BaSO}_4$ ), Epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e Sulfato de Cálcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). O íon sulfato é caracterizado pela sua alta solubilidade em água, principalmente, quando associado ao sódio, potássio e magnésio. Em contrapartida, os sulfatos de estrôncio, chumbo, bário e cálcio apresentam menor solubilidade quando comparados com os anteriormente mencionados (WHO, 2004). A característica de ser altamente solúvel torna mais difícil a remoção do sulfato e consequentemente mais custosa. Assim, altas concentrações desse composto podem ocasionar impactos ao meio ambiente, à saúde pública e consequências negativas para a própria empresa quanto ao não atendimento à legislação (TAIT *et al.*, 2009; DOU *et al.*, 2017).

Além de possibilitar o aparecimento de odores nas águas residuais, o lançamento de efluentes em corpos receptores contendo sulfato, pode provocar interferências no ciclo natural do enxofre, trazendo prejuízos para a qualidade da água. Em condições anaeróbias bactérias podem reduzir o íon sulfato, que estará em maior quantidade, a sulfeto de hidrogênio aumentando a demanda química de oxigênio e diminuindo consequentemente a autodepuração natural do ambiente. Além disso, a liberação de

sulfeto de hidrogênio torna o ambiente mais ácido, afetando toda biota presente (TAIT *et al.*, 2009; SARTI *et al.*, 2008; BERNARDEZ *et al.*, 2012). Outra característica é que o odor do sulfeto de hidrogênio pode ser percebido até mesmo a concentrações muito baixas, como 0,5 ppb. Por ser um composto tóxico, o sulfeto de hidrogênio também pode impactar negativamente as pessoas próximas (PEREIRA, 2004; SANTOS *et al.*, 2012).

Outro ponto importante a ressaltar é a característica corrosiva apresentada pelas águas contendo sulfato. Esse efeito corrosivo tem apresentando um grande problema em diversas plantas de processo e/ou em sistemas de distribuição de águas, evidenciando a importância de efetuar tratamentos adequados para remoção do sulfato (BOWELL, 2000).

Sobre os efeitos adversos causados à saúde, é relevante destacar as consequências que o sulfato pode ocasionar. A presença de sulfato em águas potáveis pode resultar em mudanças no sabor da água em concentrações a partir de 250 mg/L. Além disso, concentrações altas podem provocar diarreias e possibilidades de desidratação (WHO, 2008; HEIZER *et al.*, 1997).

Devido aos efeitos adversos provocados pela presença de sulfato, a Resolução CONAMA 430/2011 em complemento à Resolução 357/2005, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes no Brasil e define como limite para lançamentos de efluentes a concentração de sulfato em 250mg/L, não devendo ultrapassar tal valor após a zona de mistura (CONAMA, 2011). Em relação à Organização Mundial de Saúde, a concentração de sulfato em águas potáveis não deve exceder o valor máximo de 500 mg/L, uma vez que valores superiores a esse poderiam causar efeitos catárticos (WHO, 2008).

### 3.1.2 Tratamento de efluentes com alto teor de sulfato

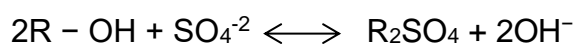
Diante dos diversos problemas que o sulfato quando presente na água em grandes concentrações pode causar, torna-se necessário que as águas industriais passem por tratamento adequado antes de serem lançadas ao meio ambiente. O uso de técnicas eficazes é o ponto principal para garantir a remoção apropriada desse poluente. Dentre as diversas técnicas existentes para o tratamento das águas contendo sulfato, estão disponíveis tratamentos químicos por precipitação, osmose reversa, eletrodiálise, troca iônica e processos biológicos (BOWELL, 2000). No

entanto, a troca iônica é um processo que destaca por sua eficácia, podendo atingir até 100% dependendo das condições de operação, uma grande vantagem quando é comparada com as técnicas de precipitação e processos biológicos (SILVA *et al.*, 2002a; HAGHSHENO *et al.*, 2009). Este último por sua vez é uma técnica que apresenta manutenção difícil das condições ideais para uma remoção eficiente de poluentes, devido a grande sensibilidade dos micro-organismos a temperatura, acidez e alguns compostos químicos, principalmente quando aplicado diretamente no tratamento de águas industriais (BOWELL, 2000; MARTINS *et al.*, 2009). Além disso, a troca iônica apresenta um melhor custo quando comparado com os métodos de remoção por osmose reversa e eletrodialise (BOWELL, 2000; MALAEB; AYOUB, 2011; ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017).

### *Troca iônica*

No processo de troca iônica o íon de interesse é removido da fase líquida quando se liga à superfície da estrutura sólida, etapa conhecida como adsorção. Para que esse processo ocorra, o íon presente na estrutura do sólido é cedido para a solução para que o íon de interesse seja adsorvido na superfície do sólido (BOWELL, 2000).

Grande variedade de materiais naturais e sintéticos possuem propriedades de troca iônica e podem ser utilizados como zeólitas, argilas, hidróxidos duplos lamelares, entre outros (KUMAS *et al.*, 2017). Porém, no tratamento de águas industriais, as resinas sintéticas são mais utilizadas. As resinas de troca iônica podem ser do tipo catiônicas, quando os íons positivos (Cálcio, Magnésio, Sódio etc.) são substituídos por íons hidrogênio ou também podem ser aniônicas, as quais visam trocar íons negativos (Cloretos, Sulfatos, Nitratos etc.) da fase fluida por íons hidroxila (LEVCHUK; MÁRQUEZ; SILLANPÄÄ, 2017). O ânion sulfato, por exemplo, pode ser removido da alimentação com o processo de troca iônica utilizando resina aniônica (R-OH). A representação desse processo é dada por (HAGHSHENO *et al.*, 2009):



Em que: R é o radical de troca iônica.

Em relação à estrutura das resinas aniônicas, são caracterizadas por apresentarem o grupo funcional quaternário de amônio, formando resinas fortemente básicas, ou o



grupo funcional de aminas terciárias, gerando resinas fracamente básicas. As resinas aniônicas fracamente básicas removem apenas ânions fortes, como sulfato, cloretos e nitratos, enquanto as resinas aniônicas fortemente básicas removem todos os ânions presentes na solução (LEVCHUK; MÁRQUEZ; SILLANPÄÄ, 2017).

Ao longo do tempo, a resina pode saturar e a regeneração é realizada por meio da lavagem dessa resina, ocorrendo a reação inversa que foi apresentada por Haghsheno *et al.* (2009). Para uma resina catiônica, a regeneração é feita com uma solução ácida, enquanto que para a aniônica, pode ser utilizada uma solução de hidróxido de sódio, ou outra solução básica (BOWELL, 2000).

Em relação às demais técnicas disponíveis de tratamento de água, a troca iônica pode ser preferida para remoção do  $\text{SO}_4^{2-}$  porque é uma técnica bastante eficiente. A sua eficácia está na sua capacidade em reduzir as concentrações de íons de sulfato para níveis muito baixos. Outro fator interessante é que dependendo do tipo de resina utilizada, o custo do processo pode ser reduzido, caso a mesma possa ser regenerada e reutilizadas em outros ciclos de adsorção (REYNOLDS; RICHARDS, 1996; GUIMARÃES; LEÃO, 2014a; GUIMARÃES; LEÃO, 2014b).

Haghsheno *et al.* (2009) apresentou em sua pesquisa uma comparação (Tabela 1) dos custos operacionais anuais do processo de troca iônica (8,6 milhões USD) do sulfato com os processos de tratamento de eletrodialise (6,7 milhões USD) e osmose reversa (17,2 milhões USD), em uma região estudada. Na pesquisa, foi observado que apesar do custo anual da eletrodialise ser menor que a troca iônica, com essa última é possível remover maior quantidade de sulfato, com base na análise da água do produto. Além disso, o processo de troca iônica tem como vantagem um custo capital menor (0,33-0,37 milhões USD/ $10^3$ /dia) quando comparado às outras técnicas, na Tabela 1.

Tabela 1 – Custos das técnicas de tratamento do sulfato.

<b>Tipo de custo</b>	<b>Osmose reversa</b>	<b>Eletrodialise</b>	<b>Troca iônica</b>
Alimentação (mg/L $\text{SO}_4^{2-}$ )	4920	4178	4472
Água do produto (mg/L $\text{SO}_4^{2-}$ )	113	246	<240
Custo capital (Milhões USD/10 <sup>3</sup> /dia)	0,44 - 0,53	0,56 - 0,67	0,33 - 0,37
Custo operacional (USD/m <sup>3</sup> )	0,88	0,48	0,6
Custo operacional total anual (Milhões USD)	17,2	6,7	8,6

Fonte: Adaptado de Haghsheno *et al.* (2009).

### 3.2 Fenômeno de adsorção

A adsorção trata-se de um fenômeno físico-químico de transferência de massa. Esse processo ocorre quando uma molécula ou íon (adsorvato), presente em uma solução é colocado em contato com uma determinada superfície adsorvente, a qual é capaz de adsorver em sua superfície o adsorvato (DABROWSKI, 2001). O processo de migração do adsorvato da solução para a superfície sólida tem como força motriz a diferença de concentrações do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente, associado à atração eletrostática capaz de reter esse adsorvato ao adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Dentre os tipos de adsorvente, Woodard e Curran (2006) destacaram alguns, como resinas sintéticas, carvão ativado, alumina ativada, gel de sílica, entre outras. As características de cada adsorvente, bem como das forças de interação entre as moléculas da solução e do sólido podem influenciar na capacidade de adsorção do adsorvato (GISI *et al.*, 2016). Nesse processo, de acordo com a força com que as moléculas presentes na corrente de alimentação interagem com o adsorvente, pode-se classificar o processo de adsorção como física (fisissorção) ou química (quimissorção) (RUTHVEN, 1984).

Na fisissorção, as forças de atração são as forças de van der Waals e, como são fracas, esse processo se torna reversível, uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena. Na fisissorção, normalmente é constatado o acúmulo de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Em contrapartida, na quimissorção as moléculas se encontram fortemente

associadas (GISI *et al.*, 2016). Como característica, ocorre à formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente e o processo normalmente é irreversível, já que é envolvida certa quantidade de energia, similar à energia de uma ligação química (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção pode ser realizado utilizando operações não contínuas (batelada) como também leitos em fluxos contínuos (leito fixo). A diferença deste último em relação ao primeiro é que na operação em colunas de leito fixo, o adsorvato encontra-se em contato contínuo com o adsorvente, enquanto que na batelada, o material adsorvente é colocado em contato com o composto que se pretende remover durante um tempo determinado até que o equilíbrio do sistema seja atingido (UNUABONAH *et al.*, 2010; WOODARD; CURRAN, 2006).

A adsorção em batelada não é adequada em escala industrial, uma vez que são gerados grandes volumes de efluentes continuamente. Por esse motivo esse tipo de processo é frequentemente utilizado em laboratórios para o tratamento de pequenos volumes de efluentes. Na investigação de informações relacionadas ao processo de adsorção em batelada, uma ferramenta importante é o estudo das isotermas de adsorção, as quais representam termodinamicamente a condição de equilíbrio do sistema estudado (UNUABONAH *et al.*, 2010; WOODARD; CURRAN, 2006).

### 3.2.1 Equilíbrio de adsorção

Ao realizar o tratamento de determinado efluente, o equilíbrio do sistema é atingido quando as quantidades de adsorvato presente na corrente de alimentação e na fase sólida não apresentam variação. Assim, a partir de uma concentração inicial de soluto  $C_0$  essa tende a diminuir até atingir um estado de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) (REYNOLDS; RICHARDS, 1996).

Dependendo das características tanto do adsorvato quanto do adsorvente, o equilíbrio será alcançado quando o adsorvente adsorver uma monocamada completa de moléculas ou quando o adsorvente for coberto com várias camadas de adsorvato, sob um tempo suficiente de contato entre o sólido e o soluto presente na solução (WOODARD; CURRAN, 2006).

O comportamento desse sistema pode ser descrito pelas isotermas de adsorção. As isotermas são a principal fonte de informação do processo, pois ao assumir o equilíbrio é possível obter a relação da quantidade de soluto adsorvido por grama de

adsorvente ( $q_{eq}$ ) em equilíbrio com a de soluto que permanece em solução ( $C_{eq}$ ) sob condições isotérmicas (DABROWSKI, 2001).

Há na literatura diversos modelos capazes de descrever o equilíbrio por meio de isotermas. As diferentes formas dessas equações dependem dos princípios assumidos para o processo de adsorção (DABROWSKI, 2001).

Na literatura, considerando pesquisas que investigaram o processo de adsorção de fases líquido-sólida, as isotermas de Langmuir e Freundlich são amplamente aplicadas em diversos estudos (WU *et al.*, 2013; GUIMARÃES; LEÃO, 2014a; GUIMARÃES; LEÃO, 2014b; THAKARE; JANA, 2015; KANKEU *et al.*, 2017). Além dessas, podem-se citar também as isotermas de: Toth (WU *et al.*, 2013), Redlich-Peterson (RENGARAJ *et al.*, 2007; THAKARE; JANA, 2015) e Radke-Prausnitz (SOUZA; PERUZZO; SOUZA, 2008).

### *Isoterma de Langmuir*

O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir em 1918, originalmente desenvolvido para descrever a adsorção de gás em sólidos, como vidro, mica e prata (LANGMUIR, 1918). Até os tempos atuais, é um dos modelos teóricos mais utilizados para descrever o comportamento da adsorção no adsorvente e foi empregado com êxito a uma ampla faixa de sistemas (HAGHSHENO *et al.*, 2009). A isoterma de Langmuir foi baseada em alguns pressupostos (LANGMUIR, 1918; FOO; HAMEED, 2010):

- I. A adsorção ocorre em uma única camada (monocamada) sobre o adsorvente;
- II. Os sítios do adsorvente são considerados idênticos e equivalentes com energia de adsorção igual para cada molécula;
- III. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- IV. Não há interações entre as moléculas adsorvidas na superfície;
- V. A adsorção é reversível.

A isoterma de Langmuir é dada pela equação (1) (AYOOB; GUPTA, 2008):

$$q_{eq} = \frac{q_{max}bC_{eq}}{1+bC_{eq}} \quad (1)$$

Em que:  $q_{eq}$  representa a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente,  $q_{max}$  é a quantidade máxima de adsorvato adsorvida;  $b$  é a constante de Langmuir a qual representa o grau de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e  $C_{eq}$  é a concentração final ou de equilíbrio do adsorvato em solução.

### *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é um modelo de origem empírica utilizada para descrever experimentos de adsorção com superfícies heterogêneas. Esse modelo assume que a adsorção acontece em multicamadas sobre a superfície do adsorvente. Além disso, a forma com que as moléculas ocupam os sítios disponíveis é diferente quando comparado ao modelo de Langmuir. Na isoterma de Freundlich, os locais de ligação mais fortes são ocupados primeiro e, em seguida, o grau de ocupação diminui com a força de ligação. Assim, a energia de adsorção diminui à medida que a superfície vai sendo coberta pelo adsorvato (SOTELO *et al.*, 2013).

Segundo Ayoob; Gupta (2008), o modelo de Freundlich é dado pela equação (2):

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

Em que:  $K_F$  indica a capacidade de adsorção do adsorvente e  $n$  mostra o efeito da concentração na capacidade de adsorção, ou seja, informa a intensidade da adsorção.

Ding *et al.* (2012) e Sotelo *et al.* (2013) descreveram que o termo  $1/n$  é também considerado de fator heterogêneo e permite mostrar o quão favorável é a adsorção do adsorvato no adsorvente. Isso indica que quando  $n > 1$  a adsorção é considerada de favorável a extremamente favorável, para  $n$  assumindo valores entre 0 e 1 a adsorção é favorável;  $n = 1$ , a adsorção é considerada homogênea e não há interação entre as espécies adsorvidas;  $n < 1$ , a adsorção é desfavorável.

### *Isoterma de Toth*

O modelo de Toth (1941) foi desenvolvido para modificar a equação de Langmuir, com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais, sendo útil para descrever a adsorção em múltiplas camadas. Apesar da correlação de Toth ser derivada de estudos gás/sólido, o modelo pode ser estendido para sistemas de adsorção líquido-sólido (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

O modelo de Toth é dada pela equação (3) (FONTAN *et al.*, 2013):

$$q_{eq} = q_{m\acute{a}x} \frac{b^* C_{eq}}{\left[1 + (b^* \cdot C_{eq})^\alpha\right]^{1/\alpha}} \quad (3)$$

Em que:  $b^*$  é a constante da isoterma de Toth e  $\alpha$  é o parâmetro de heterogeneidade, que pode assumir valor entre 0 e 1.

Para  $\alpha=1$  obtêm-se o modelo de Langmuir, característico por representar superfícies homogêneas. No entanto, quanto mais longe o parâmetro  $\alpha$  for de 1, mais heterogêneo é o sistema (FONTAN *et al.*, 2013).

### *Isoterma de Redlich-Peterson*

O modelo proposto por Redlich e Peterson (1959) forneceu uma equação combinada a partir dos pressupostos de Langmuir e Freundlich. Esse modelo híbrido aborda tanto a relação de Langmuir para superfícies homogêneas quanto Freundlich para superfícies heterogêneas (Redlich; Peterson, 1959).

O modelo de Redlich e Peterson é representado pela equação (4) (FOO; HAMED, 2010).

$$q_{eq} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^\beta} \quad (4)$$

Em que:  $K_R$  e  $a_R$  são constantes da isoterma de Redlich-Peterson e  $\beta$  é o parâmetro de heterogeneidade.

Segundo Rangabhashiyam *et al.* (2014), o parâmetro  $\beta$  deve estar entre 0 e 1 pois, quando  $\beta$  é igual a 1 esse modelo se resume ao modelo de Langmuir e quando  $\beta$  é igual a 0 ele se torna o modelo de Henry.

### *Radke–Prausnitz*

Radke e Prausnitz propuseram em 1972 um modelo baseado na adsorção de compostos em meio aquoso para fase sólida, considerando como adsorvente carbono ativado. Para a obtenção de tal modelo, foram realizadas alterações no modelo de Langmuir, com o intuito de melhorar o ajuste dos dados experimentais, por meio do acréscimo do coeficiente  $m_{RP}$  (RADKE; PRAUSNITZ, 1972).

O modelo pode ser representado pela Equação (5):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_{RP} C_{eq}}{1 + K_{RP} C_{eq}^{m_{RP}}} \quad (5)$$

Onde:  $K_{RP}$  e  $m_{RP}$  são constantes da isoterma de Radke-Prausnitz, onde o expoente  $m_{RP}$  do modelo pode assumir valor entre 0 e 1.

### 3.3 Adsorção em colunas de leito fixo

Colunas de leito fixo são caracterizadas por permitirem que ocorra a percolação de determinado efluente ao longo do leito, resultando em um efluente purificado através de processos físico-químicos, durante o fenômeno da adsorção. Geralmente, o material adsorvente apresenta pequenas partículas as quais são empacotas em um leito fixo, disposto na coluna (RUTHVEN, 1984).

Durante o processo de adsorção, as concentrações de soluto tanto na fase fluida quanto na fase sólida, irão variar em relação ao tempo e ao longo do leito. A transferência de massa é predominante na entrada do leito, uma vez que é onde o fluido tem o primeiro contato com a superfície adsorvente. Como o adsorvente não contém adsorvato no início, ou seja, há sítios vazios para que ocorra a adsorção, a concentração do adsorvato no fluido diminui exponencialmente à medida que escoar através do leito. Após um tempo de contato, a transferência de massa passa a ser

dominante na parte mais longe da entrada, já que o adsorvente próximo ao início do leito está quase saturado (McCABE *et al.*, 1998).

Em processos de adsorção, normalmente é investigada a transferência de massa do adsorvato para o adsorvente, analisando a concentração do composto poluente na saída da coluna. Essa análise é realizada por meio da curva de *trespasse* também chamada de curva de ruptura, a qual permite avaliar o perfil da concentração do efluente versus tempo (CALERO *et al.*, 2009).

Segundo Calero *et al.* (2009), quando o fluido começa a escoar através da coluna, a zona de transferência de massa varia de 0% (adsorvente isento de soluto) a 100% da concentração de entrada (saturação total). O ponto de saturação é estabelecido quando a concentração no efluente é superior a 90-95% da concentração de entrada, necessitando a troca ou regeneração da resina. Já o ponto de ruptura é estabelecido quando a concentração de metal no efluente atinge um valor determinado, geralmente relacionado ao limite de eliminação permitido para o sulfato, por exemplo.

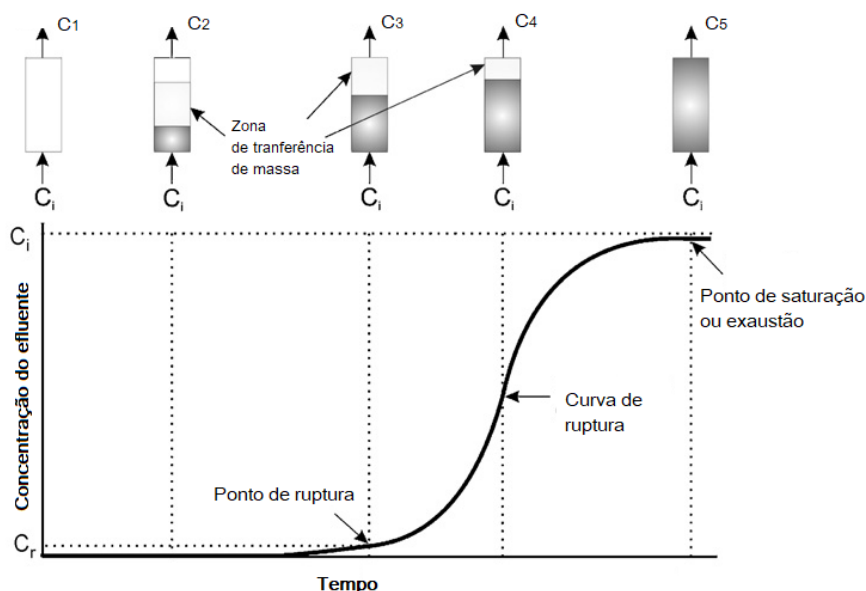


Figura 1 – Representação da curva de ruptura. Fonte: Adaptado de Calero *et al.* (2009).

Durante a remoção do adsorvato em colunas de leito fixo, a adsorção pode ser influenciada por fatores, como vazão, altura do leito e concentração inicial de adsorvato. Guimarães e Leão (2014b) investigaram a influência da vazão, altura do leito e concentração inicial de sulfato em uma coluna de leito fixo. Quanto à vazão, foi observado que um aumento em seu valor provocou um menor tempo de ruptura e, conseqüentemente, uma saturação do leito mais rápida (menor tempo). Esse fato



também foi visualizado por Santhy e Selvapathy (2006) que estudaram a remoção de corantes de águas residuais. Os autores observaram que devido à saturação mais rápida do leito, houve uma diminuição da quantidade de efluente tratado, o qual foi percebido pelo aparecimento da cor do corante no efluente. Essa mesma concepção foi relatada por Singh *et al.* (2017) na remoção de cromo (IV) da água. O comportamento foi explicado pela diminuição do tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente, devido ao aumento no valor da vazão.

Sobre a altura do leito, Guimarães e Leão (2014b), Santhy e Selvapathy (2006) e Singh *et al.* (2017) relataram que alturas menores do leito resultaram em um esgotamento mais rápido dos locais de adsorção.

A rápida saturação do leito também foi observada considerando valores de concentração iniciais mais elevados. Tal fato diminuiu o tempo de contato na coluna e, conseqüentemente, a eficiência da adsorção (SANTHY; SELVAPATHY, 2006; GUIMARÃES; LEÃO, 2014b; SINGH *et al.* 2017).

### 3.3.1 Modelagem da adsorção em colunas de leito fixo

Para estabelecer a melhor relação entre a concentração de saída e a de entrada, são utilizados modelos matemáticos nos processos de adsorção em colunas de leito fixo. Esses modelos são capazes de descreverem o comportamento do sistema, sendo úteis na previsão de informações que possam garantir melhorias no processo. Assim, o modelo matemático da coluna de leito fixo é usado para prever o perfil de concentração ao longo do tempo e do espaço para quaisquer mudanças definidas nos parâmetros iniciais, como a concentração de alimentação, a temperatura e a taxa de fluxo (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2013).

A modelagem da dinâmica da adsorção a partir de equações diferenciais representativas de colunas de leito fixo vem sendo muito abordada na literatura. A simulação matemática de uma coluna de leito fixo que considera os fenômenos de transporte relevantes é, portanto, necessária para obter uma melhor compreensão do comportamento durante os ciclos de adsorção e então prever a curva de ruptura (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2013).

Dentre alguns dos trabalhos encontrados na literatura, Borba *et al.* (2008) estudaram a biossorção de cobre em um leito fixo adsorvente, utilizando a modelagem como ferramenta para predição da curva de ruptura. Na pesquisa, os autores

desconsideram fenômenos como a difusão intrapartícula, a resistência externa da transferência de massa e os efeitos da dispersão axial.

Guzman *et al.* (2016) modelaram a adsorção de ácido ferúlico em uma resina polimérica, porém considerando dispersão axial e difusão intrapartícula.

Já Kevand *et al.* (2017), por exemplo, desenvolveram um modelo melhorado de uma coluna de adsorção considerando alguns detalhes para elaboração do modelo, como a difusão dentro e na superfície dos poros, além da dispersão axial.

A forma com que esses fenômenos são abordados no modelo de uma coluna de leito fixo podem garantir melhorias ou não na predição da curva de ruptura, porém a consideração ou não de tais fenômenos depende de cada problema estudado (RUTHVEN, 1984).

Para obtenção do modelo característico de um sistema de leito fixo, o balanço de massa é aplicado à coluna, partindo da teoria de conservação da massa (McCABE *et al.*, 1998), representada pela equação (6):

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Fluxo de massa que entra} \\ \text{no volume do leito} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Fluxo de massa que sai} \\ \text{do volume do leito} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Acúmulo de massa} \\ \text{no volume do leito} \end{array} \right] \quad (6)$$

Segundo Ruthven (1984), a modelagem matemática do escoamento da fase líquida em um leito fixo é caracterizada por apresentar apenas duas variáveis independentes, o tempo ( $t$ ) e o comprimento da coluna ( $z$ ).

Dessa forma, o modelo matemático que representa o processo de adsorção em uma coluna de leito fixo pode ser escrito conforme a equação (7) (CHU, 2010):

$$u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (7)$$

Na equação 7, o primeiro termo define a transferência de massa na coluna devido aos efeitos convectivos, o segundo termo é o acúmulo do componente na fase fluida, o terceiro termo representa o acúmulo do componente na fase sólida e o quarto termo representa a transferência de massa devido aos efeitos de dispersão axial (CHU, 2010).

Em que:  $u_0$  é a velocidade intersticial da fase fluida na coluna,  $C$  é a concentração do adsorvato da fase líquida,  $z$  é a coordenada axial ao longo da coluna,  $t$  é o tempo de operação da coluna,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $\rho_L$  é a densidade do adsorvente,

$\partial q/\partial t$  representa a taxa de transferência de massa da fase líquida para a sólida e  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial (CHU, 2010).

O coeficiente de dispersão axial ( $D_L$ ) compreende os efeitos da difusão molecular e da mistura turbulenta no fluido, que acontece devido ao movimento do fluido através de um leito fixo. Uma vez que o coeficiente  $D_L$  permite representar os efeitos que contribuem para a mistura axial, sua consideração na modelagem do processo de adsorção em colunas de leito fixo, torna-se muito relevante (RUTHVEN, 1984). Modelos mais detalhados que incluem, por exemplo, a dispersão radial geralmente não são necessários (GUZMAN *et al.* 2016).

O cálculo da dispersão axial em colunas de leito fixo pode ser realizado com auxílio da equação (8) (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{D_L}{u_0 d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left( \frac{D_m}{u_0 d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (8)$$

Onde:  $D_m$  é a difusividade molecular do soluto na fase fluida e  $d_p$  é o diâmetro da partícula.

### 3.3.2 Modelagem da transferência de massa

Para resolução da equação do balanço de massa do leito fixo, torna-se necessário uma expressão de taxa de transferência de massa  $\partial q/\partial t$  para completar o modelo. Dessa maneira, ao utilizar tal expressão é possível obter juntamente com o balanço diferencial do sistema de leito fixo, o comportamento dinâmico do processo de adsorção. Dentre os modelos encontrados na literatura, os modelos de Thomas, Bohart-Adams e o modelo força motriz linear (do inglês, *Linear Driving Force* – LDF), são empregados em diversos estudos envolvendo adsorção em leito fixo (SOUZA; PERUZZO; SOUZA, 2008; CHU, 2010; RUTHVEN, 1984).

Os modelos de Thomas e Bohart-Adams são considerados modelos com solução analítica e desconsideram a difusão intrapartícula, a resistência à transferência de massa externa e a dispersão axial. Nesses modelos, a cinética de adsorção é controlada pela reação química na superfície entre o adsorvente e o adsorvato (GUZMAN *et al.*, 2016; CHU, 2000). Já o modelo LDF é um modelo com solução numérica que considera a resistência à difusão no filme líquido (RUTHVEN, 1984).

Apesar dos modelos mencionados considerarem diferentes as etapas controladoras do processo de adsorção, todos eles são bem utilizados na literatura, podendo ser empregados para representar a dinâmica da adsorção no leito ao longo do tempo.

#### *Modelo da força motriz linear (LDF)*

O modelo LDF é empregado para representar a resistência à transferência de massa entre a fase sólida e líquida. Esse modelo admite que a transferência de massa possua característica linear ao longo do leito considerando um valor médio de soluto adsorvido no sólido. A equação (9) representa a transferência de massa no filme líquido (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_e a_v (C - C_{eq}) \quad (9)$$

Em que:  $k_e$  é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo à partícula,  $a_v$  é a área da superfície da partícula do adsorvente.

O modelo LDF tem sido bem relatado na literatura. Por exemplo, Muzic, Gomzi e Bionda (2010) que analisaram o processo de adsorção de compostos sulfurados de diesel comercial em carvão ativado, utilizando o modelo LDF para representar a dinâmica da adsorção ao longo do leito, porém desconsiderando os efeitos da dispersão axial.

Além desses autores, Otero, Zabkova e Rodrigues (2005) estudaram a remoção de compostos fenólicos em resinas para o tratamento de águas residuais utilizando uma aproximação do modelo LDF, em que foi considerada a difusão intrapartícula e a resistência à transferência de massa do filme.

O modelo também foi empregado por Souza, Peruzzo e Souza (2008) que apresentaram a modelagem do leito fixo de um processo de adsorção aplicado à remoção de corantes têxteis de efluentes, juntamente com o modelo LDF para prever a concentração de corante na saída da coluna de adsorção.

Estudos similares também podem ser visualizados em Silva *et al.* (2002b) que consideraram a variação do modelo LDF para representar a difusão dentro dos poros do adsorvente e de Barros *et al.* (2004) que descreveram a adsorção

utilizando o modelo LDF juntamente com a isoterma de Freundlich para representar a concentração de equilíbrio.

#### *Modelo de Bohart-Adams*

O modelo de Bohart e Adams foi proposto em 1920 com o intuito de descrever o comportamento do fenômeno da sorção de cloro gasoso através do adsorvente carvão, utilizando em seu experimento colunas de leito fixo (BOHART; ADAMS, 1920; BORBA *et al.*, 2008). Embora esse modelo tenha sido originalmente proposto para a adsorção gás/sólido, ele tem sido bastante empregado em estudos de adsorção líquido/sólido (GUZMAN *et al.*, 2016).

Esse modelo ponderou que a capacidade de remoção do adsorvato é constante, ou seja, não depende da concentração do soluto na fase fluida. Porém, esta consideração é muito restritiva, pois a maioria dos adsorventes não apresentam este comportamento. Assim, esse modelo deduz que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e à concentração do adsorvato, uma vez que a velocidade de adsorção depende da fração de sítios de adsorção livres presente na superfície (ASKU; GÖNEN, 2004; BORBA, 2006). O modelo de Bohart-Adams também desconsidera a dispersão axial, não considera as resistências de transferência de massa externa e interna, admitindo que o adsorvato adsorve diretamente na superfície do sólido. Dessa forma, a taxa de remoção do adsorvato é descrita por meio da equação 10 de Bohart-Adams (ASKU; GÖNEN, 2004; CHU, 2010):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{BA} C (q_{eq} - q) \quad (10)$$

Onde:  $K_{BA}$  é a constante cinética de adsorção.

#### *Modelo de Thomas*

O modelo Thomas é considerado uma das teorias mais comuns para investigar o desempenho da coluna de leito fixo na previsão do perfil de concentração ao longo do tempo. Proposto em 1944, o seu grande uso está no fato de que é um modelo

que pode ser facilmente linearizado e empregado na obtenção das curvas que representam o comportamento da adsorção sem necessitar de técnicas numéricas (DONG; LIN, 2017; ASKU; GÖNEN, 2004).

Segundo Thomas (1944), o modelo assume que a interação do adsorvato com o adsorvente é representada pelo modelo cinético de Langmuir, o qual obedece à cinética de reação reversível de segunda ordem. Outra consideração é que esse modelo desconsidera a dispersão axial com a suposição de que a força motriz da transferência de massa obedece à cinética de reação reversível de segunda ordem, a qual controla a transferência de massa na interface (ROZADA, 2007; CHU, 2010). Borba *et al.* (2008) ainda fizeram as seguintes considerações sobre o modelo de Thomas:

- ✓ Condições isobáricas e isotérmicas para o processo de adsorção;
- ✓ A difusão intrapartícula e a resistência externa são irrelevantes durante o processo de transferência de massa;
- ✓ Propriedades físicas do adsorvente e do adsorvato são constantes;
- ✓ A fração de vazio da coluna é considerada constante.

Como o modelo de Thomas desconsidera a dispersão axial, o balanço de massa em leito fixo se resume conforme a equação (11 – 12):

$$u_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_L \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

A equação de Thomas que completa a taxa de transferência de massa  $\partial q / \partial t$  é dada pela equação 11:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{T1} C (q_{m\acute{a}x} - q_{eq}) - k_{T2} q_{eq} \quad (12)$$

Em que:  $K_{T1}$  é a constante de velocidade da reação que ocorre no sentido direto,  $K_{T2}$  é a constante de velocidade da reação que ocorre no sentido inverso (CHU, 2010; THOMAS, 1944).

### 3.4 Monitoramento de processos e estimativa de estados

Muitos problemas na indústria não permitem que algumas variáveis sejam medidas diretamente no processo, ou a realização de tais medidas podem ser inviáveis devido ao alto custo. Dessa forma, torna-se mais fácil realizar medidas de outras variáveis e por meio dos modelos matemáticos que caracterizem o processo, obter de modo sequencial informações da variável não observada. Essa medição indireta da variável de interesse é chamada de estimativa de estado (SHAO; HUANG; LEE, 2010).

O estado de um sistema possui caráter dinâmico e é investigado com o intuito de prever informações próximas à realidade sobre o comportamento de determinado processo. Para isso, é requerido um modelo de evolução temporal dos estados e informações sobre os valores observados, ou que podem ser medidos (ARULAMPALAM *et al.*, 2002; SHAO; HUANG; LEE, 2010). Assim, a evolução do sistema é dada segundo o modelo dinâmico estocástico (ARULAMPALAM *et al.*, 2002):

$$x_k = f_k(x_{k-1}, v_{k-1}) \quad (13)$$

Onde,  $x$  representa o vetor de estados,  $f_k$  é uma função não linear e representa o modelo de evolução que faz o vetor de estado avançar no tempo, influenciada pelo vetor ruído  $v$  do processo.  $k$  é o instante do tempo para ambos os modelos.

A partir do modelo dinâmico do sistema,  $x_k$  é estimado com base no vetor de medições  $z$ :

$$z_k = h_k(x_k, n_k) \quad (14)$$

Em que,  $h_k$  é uma função de medição que relaciona estados e parâmetros e está associado ao ruído  $n_k$  da medição.

Em síntese, o objetivo é buscar estimativas filtradas a partir do conjunto de todas as medidas disponíveis (ARULAMPALAM *et al.*, 2002).

De acordo com Zhou *et al.* (2017), a estimativa de estados em processos de engenharia permite realizar o monitoramento *online*, sendo um elemento-chave necessário no controle de processo. Porém, o desenvolvimento de técnicas de monitoramento efetivas depende da boa qualidade dos dados medidos assim, como

do fato de o quão representativo é o modelo do processo. Yan *et al* (2015) e Kadis (2017) relataram em seus estudos que a grande dificuldade em obter dados medidos com alto grau de confiabilidade está associado às incertezas que os equipamentos de medição possuem.

Segundo Orlande *et al.* (2012), os problemas de estimativa do estado são solucionados com os filtros bayesianos, os quais são conhecidos por utilizarem a inferência Bayesiana, a qual busca obter informações sobre as variáveis desconhecidas do sistema com base em dados observados. Em síntese, a estimação de estados é realizada com dois objetivos. O primeiro é realizar a estimação dos estados a partir de medições de processo e o segundo é diminuir os ruídos nas medições e nos estados estimados.

Nesse sentido, a estimação *online* torna-se uma ferramenta bastante atrativa, uma vez que permite o acompanhamento em tempo real do estado de um sistema e um controle imediato. Sua aplicabilidade pode ser observada nas diversas áreas, como monitoramento de processos, otimização de processos, detecção de falhas, entre outras na literatura (ARULAMPALAM *et al.*, 2002; SHAO; HUANG; LEE, 2010).

### 3.5 Métodos Bayesianos

A metodologia Bayesiana é apresentada com o intuito de reduzir o grau de desconhecimento sobre a variável monitorada. Nessa abordagem, é realizada uma tentativa de utilizar todas as informações e observações disponíveis (*a priori*) para encontrar a variável desconhecida (*a posteriori*). As informações *a priori* são combinadas com uma função de verossimilhança, a qual é responsável por corrigir a informação *a priori*. De forma resumida, essa correção é dada pela capacidade dessa função de inferir sobre  $x$  a partir de um conjunto de observações  $y$ , reduzindo a quantidade de incerteza, como mostrado na equação 15 (ORLANDE *et al.*, 2012; SILVA, 2012; KALYANARAMAN; KAWAJIRI; REALFF, 2014).

$$\pi_{posteriori}(x) = \pi(x|y) = \frac{\pi(y|x)\pi(x)}{\pi(y)} \quad (15)$$



Em que:

$\pi(x|y)$  é a distribuição *a posteriori* e expressa o conhecimento sobre  $x$  após a obtenção das informações  $y$ ;

$\pi(y|x)$  é a função de verossimilhança dos dados  $x$  condicionados a  $y$ ;

$\pi(x)$  é a distribuição a priori da variável;

$\pi(y)$  é a distribuição de probabilidade marginal das medições.

O filtro de partículas e os filtros de Kalman podem ser vistos como um caso particular da metodologia Bayesiana, de modo a reduzir os erros dos sinais medidos. Esses filtros são considerados uma subdivisão dos principais métodos capazes de aplicar a metodologia Bayesiana (ORLANDE *et al.*, 2012).

O filtro de Kalman (KF) é um método bastante conhecido e popular, sendo aplicado em sistemas que utilizam equações de estado lineares e as distribuições das variáveis de estado e de observação são Gaussianas. No entanto, os fenômenos envolvidos em processos industriais nem sempre podem ser estudados por modelos lineares. Para os casos em que os sistemas são ditos, como Gaussianos e não lineares, outras derivações do método de Kalman foram propostas, como o filtro de Kalman estendido (EKF) e o Filtro de Kalman *Unscented* (UKF), onde a solução é linearizar os modelos pertinentes ao processo para que possa obter melhores condições de trabalho (KHATIBISEPEHR; HUANG; KHARE, 2013). Apesar das melhorias propostas para as variações do KF em relação à não linearidade dos sistemas, esses filtros não fornecem boas estimativas para sistemas não Gaussianos. Shenoy *et al.* (2011) completaram que o KF e suas derivações apresentam limitação quanto à sua utilização para processos químicos, já que grande parte desses processos exibem comportamento dinâmico altamente não-lineares.

O filtro de partículas (PF) tem recebido atenção nos últimos tempos, uma vez que é considerado um método favorável para problemas de estimativa de estado não linear e não Gaussiano (SHAO; HUANG; LEE, 2010). Assim, O PF é capaz de abordar uma classe mais ampla de problemas, uma vez que não apresenta as mesmas restrições do filtro de Kalman, por isso, o PF é proposto aqui nesse trabalho.

### 3.5.1 Filtro de partículas

O filtro de partículas é uma técnica sequencial de Monte Carlo, proposto para realizar estimativas das variáveis dinâmicas desejadas de um sistema (ARULAMPALAM et al., 2002). Segundo Speekenbrink (2016), o objetivo do PF é estimar os estados latentes de um processo a partir das variáveis observadas ou medidas, de modo que após cada observação sequencial, o estado que dá origem a essa observação é estimado. Nesse contexto, as partículas geradas pelo algoritmo passam a ser as possíveis representações do estado. Esses filtros, normalmente, empregam uma Amostragem por Importância Sequencial (SIS) em que a distribuição por importância está relacionada à distribuição das partículas e aos pesos, os quais fornecem um ajuste entre a distribuição estimada e a observada e os maiores pesos são atribuídos às partículas com maior probabilidade de representarem o estado.

A ideia chave dessa técnica é utilizar as informações da distribuição *a priori* para geração de um conjunto de partículas aleatórias, as quais representam os possíveis estados do processo. Cada partícula gerada está associada a pesos, os quais são calculados a partir da função de verossimilhança. A função de verossimilhança irá comparar os valores simulados com os valores medidos, sendo então possível estimar a distribuição *a posteriori* a partir desse conjunto de partículas aleatórias com pesos atribuídos (ORLANDE et al., 2012; ARULAMPALAM et al., 2002).

As partículas  $i$  geradas podem ser representadas por  $x_{0:k}^i, i = 0, \dots, N_p$  as quais estão associadas aos pesos  $w_k^i, i = 0, \dots, N_p$ . Onde  $N_p$  é o número total de partículas. O conjunto de estados ao decorrer do tempo  $k$  é definido, como  $x_{0:k}, k = 0, \dots, t_{final}$ . Em que,  $t_{final}$  é o tempo final (ORLANDE et al., 2012).

Uma desvantagem do método SIS é o efeito conhecido, como degeneração. Ao longo da evolução do algoritmo, a degeneração ocorre quando há um aumento da variância dos pesos, em que apenas uma das partículas apresenta peso significativo. Esse fenômeno resulta em um grande esforço computacional para atualizar partículas que contribuem muito pouco para a aproximação da informação *a posteriori* (SHAO; HUANG; LEE, 2010; SILVA, 2012).

Uma forma de solucionar o problema da degeneração é utilizar a etapa de reamostragem no algoritmo. O objetivo desse passo é replicar as partículas com pesos maiores ou de maior importância (próximo a 1) e eliminar aquelas com pesos menores, que, por sua vez, apresentam pouco efeito nas estimativas. O filtro que

utiliza esse passo adicional é chamado de filtro de Amostragem e Reamostragem por Importância (SIR) e sua implementação respeita as mesmas etapas do filtro SIS (SPEEKENBRINK, 2016).

Na Figura 2, o processo de reamostragem é descrito segundo quatro etapas. Em 1, são geradas  $N_p$  partículas a partir de uma distribuição  $p(x_k|x_{k-1})$ , sendo que tais partículas apresentam peso uniforme. A partir disso, as partículas são atualizadas (2) com os pesos conforme os valores medidos  $p(y_k|x_k)$ . Na etapa de reamostragem (3), as partículas de menor peso são desprezadas e as de maior peso são selecionadas e replicadas, pois, apresentam maior probabilidade de representar a *posteriori*. Por fim, na amostragem (4) são apresentadas as partículas com pesos uniformes para o tempo  $t_{k+1}$ . A evolução é realizada até o  $t_{\text{final}}$  do algoritmo (ORLANDE *et al.*, 2011; SILVA, 2012).

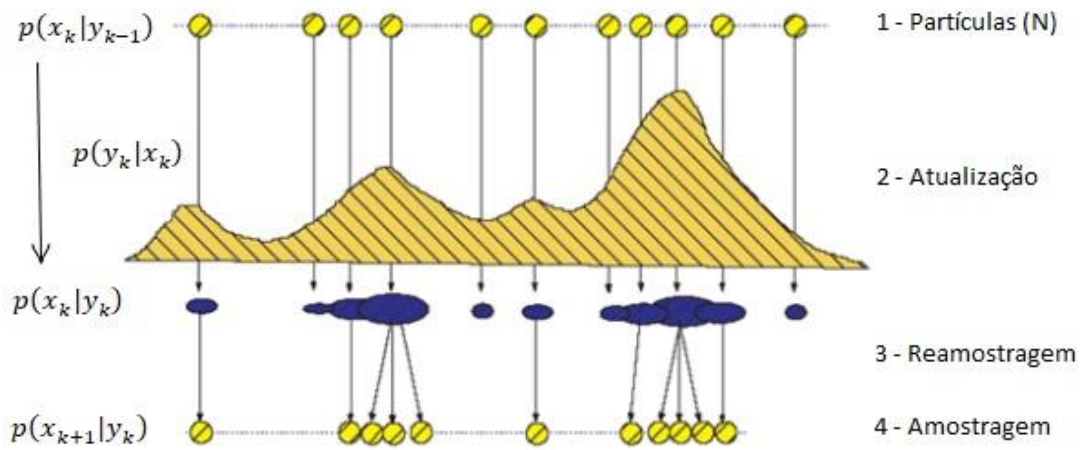


Figura 2 – Representação do filtro de Amostragem e Reamostragem por Importância (SIR). Fonte: Adaptado de Orlande *et al.* (2011).

Embora o filtro SIR possibilite uma etapa adicional visando a solucionar o problema da degeneração, na reamostragem as partículas com pesos maiores podem ser selecionadas mais vezes o que pode acarretar em um empobrecimento amostral. Uma forma de se avaliar esse efeito é por meio do tamanho efetivo da amostra ( $N_{\text{eff}}$ ), que é capaz de indicar degeneração para valores de  $N_{\text{eff}}$  muito pequenos. Dessa forma, a avaliação do desempenho do filtro é dada segundo a equação 16 (ARULAMPALAM, 2002).

$$N_{\text{eff}} = \frac{N_p}{1 + \text{var}(w_k^i)} \quad (16)$$

### 3.5.2 Aplicabilidade do filtro de partículas na estimação de estados

O PF se tornou uma técnica bastante conhecida no início dos anos 50, a qual foi introduzida por físicos e teve contribuição, principalmente, nos campos de estatística e outras áreas correlacionadas (SILVA, 2012). A partir de então, sua aplicação pode ser observado em diversos campos da engenharia.

A aplicabilidade do PF em processos químicos foi investigada por Chen, Morris e Martin (2004) que se propuseram a estimar os estados de uma reação paralela irreversível exotérmica em um reator de tanque de agitação contínua, utilizando PF auxiliar (ASIR) e o filtro de Kalman estendido (EKF). Mais tarde, Chen, Morris e Martin (2005) também empregaram o PF e o EKF considerando um processo de polimerização de metil metacrilato em um reator batelada. Como conclusão dessas pesquisas, os autores relataram que o PF é uma técnica eficiente, a qual foi observada por meio da obtenção de menores valores de erro quadrático médio (RMS) quando comparado ao filtro EKF. Ressaltaram ainda que o PF pode ser utilizado em aplicações que demandam de estimativas do estado *online*, como monitoramento, controle e retificação de dados.

Sobre problemas de condução de calor, ORLANDE *et al.* (2008) analisaram a estimativa do campo de temperatura transiente linear e não linear em meios condutores de calor, utilizando o PF (SIR) e KF. Foram demonstrados ótimos resultados na estimação do campo de temperatura para ambas as técnicas, ressaltando a melhor capacidade do PF em fornecer soluções exatas quando considerado erros distribuídos no modelo de evolução.

Ainda sobre problemas de condução de calor, Vianna, Orlande e Dulikravich (2009) investigaram a utilização do PF e do filtro de Kalman (KF) em um sistema de produção de petróleo, a fim de estimar o campo de temperatura do fluido dentro da tubulação, com base em dados de temperatura na superfície externa. Foi observado que o PF e o KF apresentaram resultados similares quando as medições possuíam erros de pequena magnitude. Em contrapartida, quando os erros de medição eram maiores, o PF apresentou melhor precisão quando comparado ao KF.

Shenoy *et al.* (2011) confrontaram os filtros PF (SIR), EKF e UKF na estimativa de estados de um processo de polimerização. Foi constatado pelos autores que o PF apresentou os menores valores de RMS para os estados estimados quando comparado aos demais filtros, destacando seu desempenho na estimação de sistemas não lineares. Porém, os autores destacaram que quando há falta de

compatibilidade do modelo com a planta industrial, ou seja, um modelo de grau reduzido é utilizado para uma planta de ordem alta, o PF se apresenta menos robusto. A melhoria desse problema foi proposto por Shenoy *et al.* (2013). Nesse estudo, os autores sugeriram a utilização do filtro de partículas com o filtro de Kalman (UKF), uma vez que esse último se mostrou mais robusto que o filtro SIR para os casos de incompatibilidade. O Filtro de Partículas *Unscented* (UPF) ficou definido como resultado dessa junção, e possibilitou a estimação das distribuições, ao mesmo tempo em que ofereceu robustez em relação ao desajuste do modelo da planta.

Mais recentemente, Walker, Rayman e White (2015) utilizaram o PF além de outros métodos de estimativa com o intuito de realizar previsões sobre a vida útil de uma bateria de íons de lítio, bastante empregada em veículos espaciais, aeronaves e veículos elétricos. Nessa pesquisa, os autores ressaltaram que a melhor estimativa foi realizando utilizando o PF.

A fim de identificar falhas em válvulas de processos industriais, Demuner *et al.* (2015) estudaram o comportamento desse sistema visando a estimar propriedades envolvidas no evento da falha a partir da observação das medidas do processo. Dessa forma é possível garantir um monitoramento e possível controle eficiente, diante de mudanças no coeficiente da válvula estimado.

Diante dos trabalhos mencionados, pode-se observar a aplicabilidade dos filtros de partículas em diversas áreas da engenharia. No entanto, o PF ainda é uma técnica pouco explorada em processos químicos industriais e mais especificadamente em processos de adsorção para o monitoramento do tratamento de efluentes, apesar de sua grande importância e utilidade no monitoramento *online* de diversos sistemas.

A modelagem do processo de adsorção em leito fixo tem sido estudada por diversos autores para avaliar a adsorção de adsorvato ao longo do leito. Asku; Gönen (2003), por exemplo, avaliaram a adsorção de fenol em lodo ativado em uma coluna de leito fixo e utilizaram os modelos de Adams–Bohart, Thomas, Clark e Yoon–Nelson para predição da curva de ruptura. Barros *et al.* (2004) investigaram a remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  em leito fixo e em reatores em batelada utilizando zeólitas como adsorvente. Os autores desenvolveram um modelo matemático para representar o comportamento da adsorção, considerando dispersão axial e a difusão intrapartícula como etapa limitante da velocidade de adsorção, a qual foi descrita pela 2ª lei de Fick. Borba *et al.* (2006a) estudaram a remoção de íons de Ni em adsorvente de biomassa de alga marinha e utilizaram o modelo diferencial do leito fixo juntamente com o modelo que

representa a transferência de massa ao filme externo, para representar a curva de ruptura. Souza; Peruzo; Souza (2008) realizaram a modelagem da adsorção de corantes de efluentes têxteis, utilizando carvão ativado no leito. O modelo do leito fixo e o modelo LDF foram utilizados nesse estudo. Já Suzaki *et al.* (2017) avaliaram a adsorção de metais pesados, como Cu(II), Ni(II) e Zn(II) usando o resíduo de extração de alginato de *Sargassum filipendula*, como bioissorvente. A modelagem desse processo foi efetuada por meio do modelo do leito e de três modelos representativos da transferência de massa, os quais foram resistência externa à transferência de massa, resistência à transferência de massa interna e o modelo da adsorção nos sítios do adsorvente.

Apesar do vasto uso da modelagem e da utilização de dados experimentais nessas pesquisas para avaliar o perfil da concentração do efluente versus tempo na saída da coluna, nenhum desses autores aplicou o PF visando à diminuição dos ruídos de medição. Fato esse que poderia garantir melhorias na qualidade do comportamento estimado e ainda representar uma relevante contribuição no âmbito de monitoramento *online* de processos industriais.

Na literatura, foram encontrados trabalhos que empregaram os filtros de Kalman nos processos de adsorção em leito fixo, porém, com maior aplicabilidade em sistemas que utilizam a adsorção de compostos gasosos através da pressão. Exemplos são os trabalhos de Won e Lee (2012), que estimaram os perfis espaciais da adsorção em leito fixo com uma modificação do filtro de Kalman, visando a diminuir o custo computacional. Já Fakhroleslam, Fatemi e Boozarjomehry (2016) estimaram o comportamento do processo de adsorção com o filtro de Kalman, porém empregaram um modelo de ordem reduzida para obter resultados mais rápidos.

Em uma pesquisa mais ampla, foram encontrados métodos de otimização utilizados na estimação de parâmetros e da curva de ruptura do fenômeno da adsorção. Pode-se mencionar os estudos de Burkert *et al.* (2011) que utilizaram um algoritmo de otimização conhecido, como otimização por enxame de partículas (do inglês: *Particle Swarm Optimization*, abreviado por PSO). Tal algoritmo foi utilizado com o propósito de minimizar uma função objetivo por meio de buscas em regiões de um espaço de modo que fosse apresentada uma resposta conforme determinados valores de entrada sendo capaz de estimar parâmetros do processo e as curvas de ruptura.

Mais recentemente, Emigdio *et al.* (2017) propuseram dois algoritmos genéticos modificados para construir a curva de ruptura da adsorção de fenóis em carvão ativado, auxiliando na previsão de variações nas condições operacionais, sem

necessitar de testes experimentais dispendiosos. Os autores relataram que o algoritmo genético pode ser usado para construir modelos capazes de prever a eficiência de adsorção e ainda consideram uma possibilidade futura de se utilizar esse método em processos automatizados de adsorção para o monitoramento *online*.

Pode-se concluir que embora os métodos de otimização possibilitem estimar os estados, tais métodos necessitam de maior tempo computacional e consequentemente apresentam respostas mais demoradas, o que se tornaria inviável quando o objetivo é o monitoramento *online*. Como já mencionado, o monitoramento em tempo real de processos de adsorção possui grande relevância já que possibilita acompanhar as variações que ocorrem durante a remoção de compostos poluentes e assim verificar a eficiência do processo.

Nesse sentido, o PF se mostra uma ferramenta atraente e vem se tornando uma área de pesquisa bastante promissora por garantir respostas rápidas, com um esforço computacional pequeno e sem restrições, como apresentados pelo filtro Kalman. Além disso, a garantia de resultados confiáveis com redução de incertezas provenientes de sensores de medição configura essa ferramenta com grande potencial no conhecimento de parâmetros e estados de um sistema.

No entanto, com o intuito de investigar a eficiência do PF em processos de adsorção em leito fixo, nenhuma abordagem foi encontrada na literatura, o que representa uma contribuição inédita deste estudo para o monitoramento de uma coluna de adsorção utilizada para fins de tratamento efluentes industriais.

## 4 METODOLOGIA

Fundamentado na importância de empregar o filtro de partículas no monitoramento *online* de processos industriais para estimar estados, nesta seção é apresentada as etapas necessárias para o desenvolvimento desta dissertação.

Em suma, é abordado os principais modelos empregados na modelagem de adsorção de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) em uma coluna de leito fixo, bem como o método utilizado para resolução dos mesmos, para posterior implementação do filtro de partículas. A metodologia será explanada detalhadamente nos tópicos a seguir.

### 4.1 Contextualização do problema

Diante das diversas aplicações, o filtro de partículas foi empregado neste trabalho a fim de se reduzir as incertezas de medições e dessa forma possibilitar o monitoramento *online* de uma coluna de adsorção, baseado em estimativas confiáveis. Conforme mostra a Figura 3, a partir de dados iniciais do processo, como concentração ( $C_0$ ) e vazão ( $Q_0$ ) é possível estimar a concentração de sulfato ( $C_{\text{estimado}}$ ) a partir do modelo do leito fixo. Essa estimativa é então comparada no algoritmo SIR com a concentração de sulfato ( $C_{\text{medido}}$ ) do efluente, a qual é medida por um sensor localizado na saída da coluna. Com base nessa comparação, é realizada uma correção no algoritmo SIR para que os valores estimados fiquem próximos dos valores medidos, porém, considerando as incertezas dos valores medidos. Esses passos são efetuados ao longo do tempo para cada  $C_{\text{medido}}$  recebida, permitindo assim, monitorar o progresso da adsorção ao longo do tempo.

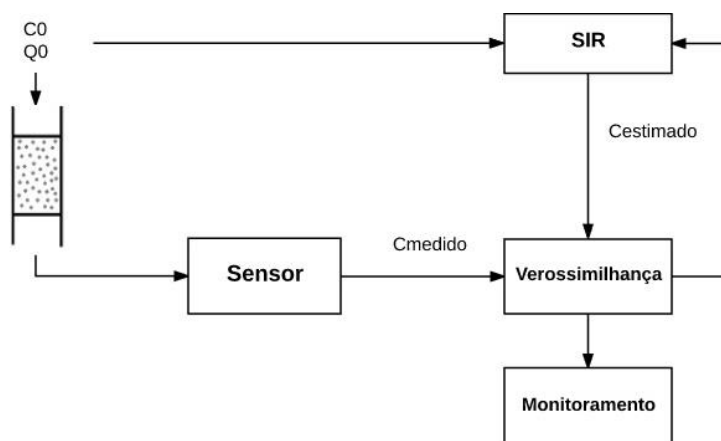


Figura 3 – Representação esquemática do monitoramento de uma coluna de adsorção. Fonte: Autora.



## 4.2 Obtenção dos dados

Partindo da importância em remover sulfatos de águas industriais, Guimarães e Leão (2014b) realizaram um estudo experimental da adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  em um leito fixo constituído de resina Purolite A500, com o intuito de verificar o desempenho de uma coluna de adsorção com diferentes características, como variações na altura do leito, nas vazões de alimentação e na concentração inicial.

Os dados obtidos na caracterização do trabalho de Guimarães e Leão (2014b) e Guimarães (2010) foram utilizados nesta dissertação como informação para os modelos pertinentes ao processo juntamente com o filtro de partículas. Assim, buscou-se representar o comportamento da adsorção ao longo do leito, durante o tempo de operação da coluna, reduzindo as incertezas das medidas experimentais. Esses dados estão dispostos na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2 – Parâmetros operacionais da coluna e do processo.

Parâmetros	Valor	Unidade
Área da seção transversal da coluna (S)	0,000531	m <sup>2</sup>
Altura do leito (L)	0,09	m
Porosidade do leito ( $\epsilon$ )	0,35	-
Diâmetro da partícula ( $d_p$ )	0,00077	m
Raio da partícula ( $r_p$ )	0,000385	m
Área superficial da partícula ( $a_v$ )	0,7792	m <sup>2</sup>
Densidade do líquido ( $\rho_L$ )	1 x10 <sup>9</sup>	mg/m <sup>3</sup>
Densidade do leito ( $\rho_s$ )	1,134 x10 <sup>-3</sup>	mg/m <sup>3</sup>
Viscosidade da mistura ( $\mu_m$ )	53,49	g/m.min
Concentração inicial ( $C_0$ )	170	mg/m <sup>3</sup>

Fonte: Guimarães e Leão (2014b), Guimarães (2010).

## 4.3 Definição dos modelos e formulações necessárias à modelagem

O modelo diferencial, obtido por meio do balanço de massa, que representa uma coluna de leito fixo foi utilizado para investigar o fenômeno da adsorção ao longo do tempo e de cada posição da coluna. Segundo Guzman *et al.* (2016), para representar o comportamento mais próximo da realidade, esse modelo considera a

dispersão axial e negligencia os efeitos da dispersão radial, uma vez que essa última se torna desprezível ao fenômeno na direção axial.

Conforme Guimarães e Leão (2014b), assumiu-se processo isotérmico, uma vez que o experimento foi conduzido à temperatura constante e os efeitos da mesma não trouxeram interferências ao sistema.

Assim, a partir da equação 7, o termo de interesse  $\partial C/\partial t$  foi isolado e a equação resultante foi:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_L \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (17)$$

O modelo da força motriz linear (LDF) foi proposto para modelar a taxa de transferência de massa, representada pela relação  $\partial q/\partial t$  na equação 17. Essa proposta é relevante uma vez que o modelo do leito fixo se tornaria incompleto e sem possível resolução.

Diante dos diversos modelos existentes na literatura para modelar a transferência de massa, o LDF foi proposto para esta dissertação devido à concordância das características obtidas no ensaio de cinética da adsorção de Guimarães e Leão (2014b), com os princípios que o modelo assume.

Os estudos cinéticos de Guimarães e Leão (2014b) mostraram que os dados obtidos no experimento em batelada da adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  na resina A500 se ajustaram melhor no modelo de pseudoprimeira ordem. Esse modelo diz que o mecanismo de difusão foi controlado pela resistência à transferência de massa ao filme externo da partícula.

Dito isso, foi proposta a utilização do modelo LDF (equação 9) uma vez que o mesmo pode ser aplicado para representar a resistência à transferência de massa ao filme externo (RUTHVEN, 1984). Para a completa resolução do modelo LDF, foram necessárias algumas formulações matemáticas, as quais estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulações matemáticas do modelo LDF.

Nome	Modelo	Referência
Área superficial da partícula ( $a_v$ )	$a_v = \frac{3}{r_p}$	RUTHVEN (1984)
Coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo ( $K_e$ )	$k_e = \frac{Sh * D_m}{d_p}$	MUZIC; GOMZI; BIONDA, (2010)
Nº de Schmidt	$Sc = \frac{\mu_m}{\rho_L D_m}$	MUZIC; GOMZI; BIONDA, (2010)
Nº de Sherwood	$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6} * Sc^{1/3}$	RUTHVEN (1984)
Nº de Reynolds	$Re = \frac{\rho_L v_s d_p}{\mu_m}$	MUZIC; GOMZI; BIONDA, (2010)

Além das formulações apresentadas, foi necessário determinar a concentração de equilíbrio  $C_{eq}$  na fase líquida declarada no modelo LDF. A determinação de  $C_{eq}$  partiu primeiramente do ajuste dos dados experimentais de batelada de Guimarães e Leão (2014b) às isotermas de Langmuir (Equação 1), Freundlich (Equação 2), Toth (Equação 3), Redlich-Peterson (Equação 4) e Radke-Prausnitz (Equação 5). A escolha de tais isotermas se deu por meio da observação de pesquisas que aplicaram essas isotermas em processos de adsorção de fases líquido-sólida, como na mencionado na revisão deste trabalho. O ajuste dos dados foi realizado por meio do *software* Matlab, fornecendo um valor aleatório inicial para os parâmetros de cada modelo. A partir desse valor inicial foi utilizada uma função de minimização disponível no *software* até obtenção da aproximação dos dados estimados com os dados experimentais. Com base nos resultados foi possível extrair os parâmetros de cada isoterma, os quais foram inseridos em suas respectivas equações juntamente com o valor da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ( $q_{eq} = 57,25$  mg/L) para posterior obtenção dos valores de  $C_{eq}$  de cada isoterma.

#### 4.4 Adimensionamento do modelo

O adimensionamento do modelo foi realizado com o intuito de simplificar o problema físico e garantir a homogeneidade dimensional. As seguintes formulações são apresentadas, segundo Borba (2006b):

$$\tau = \frac{t \cdot u_0}{L} \quad x = \frac{Z}{L} \quad Pe = \frac{L \cdot u_0}{D_L}$$

Em que:  $Pe$  é o número adimensional de Péclet.

A partir dessas formulações juntamente com a equação 17, o resultado da adimensionalização foi a equação 18:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} - \rho_L * \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial \tau} \quad (18)$$

A condição inicial é dada por:

$$C(0, x) = 0$$

E as condições de contorno são:

$$a) \ z=0$$

$$b) \ z=L$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = Pe(C(\tau, 0) - C_0)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

Na Tabela 4, estão apresentadas as formulações matemáticas necessárias na modelagem da adsorção em leito fixo.

Tabela 4 – Formulações matemáticas do modelo do leito fixo.

Nome	Modelo	Referência
Velocidade superficial ( $v_s$ )	$v_s = \frac{Q}{S}$	GUIMARÃES (2010)
Velocidade intersticial ( $u_0$ )	$u_0 = \frac{v_s}{\varepsilon}$	RUTHVEN (1984)
Dispersão axial ( $D_L$ )	$\frac{D_L}{u_0 d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left( \frac{D_m}{u_0 d_p} \right) + \frac{1}{2}$	RUTHVEN (1984)
Difusividade molecular ( $D_m$ ) <sup>1</sup>	$D_{SO_4^-} = \frac{(Z_+ +  Z_- )D_{Na^+}^{0} D_{SO_4^-}^{0}}{Z_+ D_{Na^+}^{0} +  Z_-  D_{SO_4^-}^{0}}$	RAMOS <i>et al.</i> (2010)

<sup>1</sup>  $Z_+$  e  $Z_-$  são os valores positivos e negativos das cargas dos íons envolvidos.  $D_{Na^+}^0$  e  $D_{SO_4^-}^0$  são as difusividades dos íons  $Na^+$  e  $SO_4^-$  em solução aquosa, respectivamente,  $1,3334 \times 10^{-5}$  e  $1,06 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s (CREMASCO, 2002).

Uma vez que os modelos representativos do sistema foram obtidos e a equação do leito fixo foi adimensionalizada, a etapa seguinte consiste na discretização do modelo para garantir a solução numérica. O método de discretização utilizado foi o Método das Linhas e será explanado no tópico a seguir (4.5).

#### 4.5 Aplicação do Método das Linhas

A aplicação do Método das Linhas consiste em discretizar o espaço por meio das equações diferenciais, substituindo as derivadas por diferenças de modo a obter um conjunto de equações algébricas. A partir dessa aproximação dos modelos diferenciais, as equações algébricas podem ser resolvidas numericamente por um algoritmo computacional, com intuito de se obter as incógnitas do problema nos pontos do domínio discretizado. Esse método utiliza a série de Taylor na aproximação das derivadas. Como o método utiliza os pontos  $i+1$  e  $i-1$  para determinar o valor  $x_i$ , o método das diferenças finitas fica conhecido como diferenças finitas centrais (FORTUNA, 2000; BERARDI; VURRO, 2015). Assim, as Equações Diferenciais Parciais (EDP) já transformadas em Equações Diferenciais Ordinárias (EDO) podem então ser resolvidas computacionalmente pela técnica de Runge-Kutta (BRITO, 2010). Para este estudo, o domínio computacional foi discretizado em 100 partes ( $L=100$ ). As equações 19 e 20 representam as aproximações da derivada de primeira e segunda ordem, respectivamente.

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{x(i+1) - x(i-1)}{2\Delta z} \quad (19)$$

$$\frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = \frac{x(i+1) - 2x(i) + x(i-1)}{\Delta z^2} \quad (20)$$

A partir dessa definição, a equação 9 e 18 e suas respectivas condições de contorno (a e b) resultaram as seguintes equações para o leito fixo:

Domínio:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = (A - B)C_{i+1} - 2AC_i + (A + B)C_{i-1} - D \left( k_e a_v (C_j - C_{eq}) \right) \quad (21)$$

Para  $i=1$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = (A - B)C_2 - 2AC_1 + (A + B) * (C_2 - EC_1 + EC_0) - D \left( k_e a_v (C_j - C_{eq}) \right) \quad (22)$$

Para  $i=L$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -2AC_N + 2AC_{N-1} - D \left( k_e a_v (C_j - C_{eq}) \right) \quad (23)$$

Onde:

$$A = \frac{1}{Pe\Delta x^2} \quad B = \frac{1}{2\Delta x} \quad D = \frac{\rho_L}{\varepsilon} \quad E = 2\Delta x Pe$$

#### 4.6 Implementação do filtro de partículas

Considerando que a cada novo dado de medição recebido vem corrompido por um ruído, esse parâmetro pode ser filtrado e estimado em tempo real. Nesse sentido, como todas as medições disponíveis apresentam incertezas foi necessário a estimação do sistema não linear da adsorção por meio do Filtro de Partículas. Assumiu-se que o desvio das medições de concentração de sulfato na saída do leito foi igual a 5%. Como as medidas de concentração de sulfato variaram de 0 a 1, o equipamento permite 5% do valor máximo da concentração, de modo que o valor de

0,05 foi usado. Este valor foi obtido conforme especificações do equipamento ICP-OES (Spectro, CCD Cirus) utilizado nas medições (GUIMARÃES; LEÃO, 2014b). Inicialmente, a  $C_{eq}$  fornecida pela isoterma de Langmuir foi utilizada no modelo LDF. Dessa forma, os valores estimados foram obtidos segundo o modelo de evolução temporal na equação 24, a seguir.

$$y_k = y_{k-1} + U \cdot \sigma \quad (24)$$

Em que:  $y_{k-1}$  são as medidas *a priori*.  $\sigma$  é a incerteza do modelo e  $U$  são números aleatórios com distribuição entre -1 e 1.

De forma simplificada, na Figura 4, é apresentado um fluxograma das etapas do Filtro de Partículas.

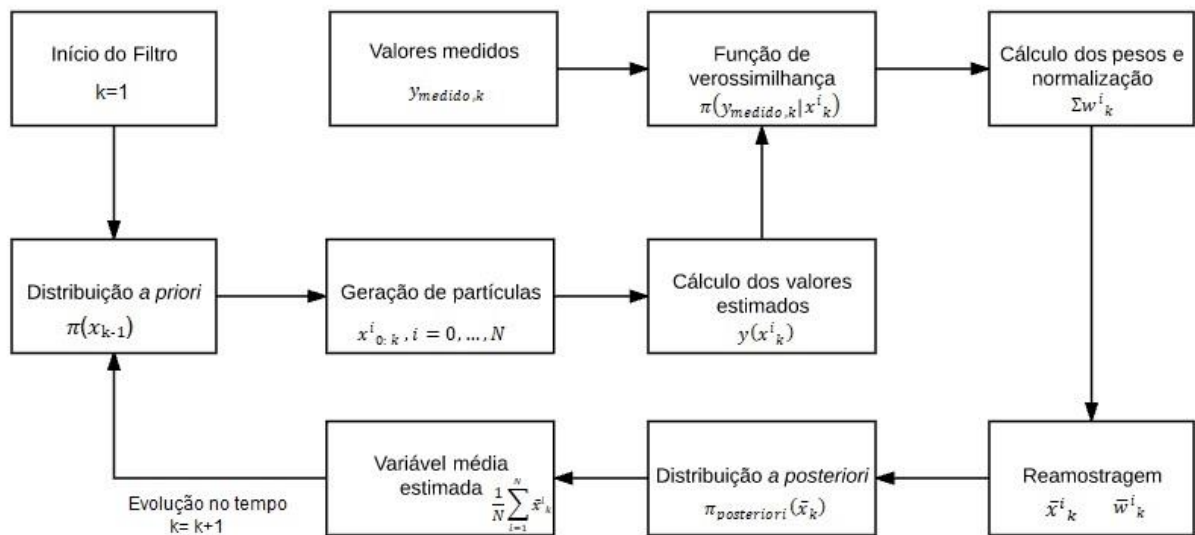


Figura 4 – Etapas do algoritmo SIR. Adaptado de DIAS (2017).

Após desenvolvimento do código, as seguintes condições foram variadas:

- a) Tamanho efetivo da amostra ( $N_{eff}$ ): O  $N_{eff}$  foi avaliado a fim de verificar o problema da degeneração das partículas e assim inferir se as partículas geradas são capazes de aproximar a distribuição *a posteriori*. Para essa análise foram consideradas incertezas ( $\sigma_m$ ) do modelo de evolução de 5, 10 e 30% do valor máximo da concentração, considerando a estimação da vazão a partir de uma distribuição uniforme e de uma distribuição normal, conforme equação 25 e 26, respectivamente. A estimativa da vazão foi realizada devido

à aleatoriedade que esse parâmetro possui durante a operação da coluna, o que não permite fixar seu valor. Assim, a estimação permitiu verificar como este parâmetro poderia interferir na estimativa dos estados. Já a variação de incerteza do modelo a partir da evolução do menor (5%) para o maior valor (30%) permite que o modelo abra seu campo de busca nas estimativas e desse modo, obtenha melhores estimativas. Este fato deve ser considerado, uma vez que o modelo pode não representar adequadamente o processo físico.

$$Q_k = A + (B - A) * n \quad (25)$$

$$Q_k = Q_{k-1} + U * (0.05 * Q) \quad (26)$$

Em que: Q é a vazão; U e n são números aleatórios com distribuição entre -1 e 1 e 0 e 1, respectivamente. A ( $1 \times 10^{-8}$ ) e B ( $9 \times 10^{-8}$ ) são os limites da distribuição uniforme.

- b) Número de partículas ( $N_p$ ): A partir da análise do  $N_{eff}$ , foi efetuado o cálculo da raiz do erro médio quadrático (RMS) e o desvio absoluto médio (MAD), conforme equação 27 e 28, respectivamente para avaliar a qualidade do ajuste entre os valores medidos e estimados. Além disso, foi também efetuada a análise do tempo computacional gasto na simulação. O objetivo foi investigar com quantas partículas o filtro poderia obter os melhores resultados de estimação. Cada condição foi analisada utilizando a vazão estimada por meio de uma distribuição uniforme e uma distribuição normal.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_m^i - y_{est}^i)^2} \quad (27)$$

$$MAD = \frac{\sum_{i=1}^N |y_m^i - y_{est}^i|}{N} \quad (28)$$

Onde:  $y_m$  é o valor da concentração de sulfato medida ao final da coluna,  $y_{est}$  é o valor estimado pelo algoritmo e N é o número total de pontos.

- c) Após verificação do melhor número de partículas para estimação, foram obtidos os valores de RMS, MAD e gasto computacional para a melhor



configuração de partículas, considerando incertezas do modelo de 5, 10 e 30%, como na análise do  $N_{eff}$ .

- d) Autocorrelação: A autocorrelação foi realizada com o intuito de verificar se o filtro de partículas foi capaz de remover as incertezas das medições ao estimar as variáveis (BOX; JENKINS; REINSEL, 1994). Assim, o resíduo de estimativa ( $C_{medido} - C_{estimado}$ ) foi analisado para verificar se haveria correlação consigo mesmo ou com o tempo no passado. Neste caso, assume-se que a autocorrelação deve se assemelhar a um padrão de ruído branco, que pode ser representado por uma função delta Dirac dada por  $\delta(\tau_1 - \tau_2)$ , o que significa que a autocorrelação é igual a zero em todos os lugares exceto para o atraso de tempo  $\tau_1 - \tau_2 = 0$ . Caso o filtro tenha funcionado como esperado, o resíduo de estimativa deve ser uma sequência não autocorrelacionada de variáveis aleatórias com média zero e variância finita.
- e) Variação da concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ): A  $C_{eq}$  obtida a partir de cada isoterma foi utilizada com a melhor configuração de partículas e desvio do modelo. O propósito foi investigar a influência de tal parâmetro na estimação dos estados. A análise do desempenho do filtro foi efetuada mediante análise do RMS, MAD e gasto computacional.

Para todas as condições testadas, considerou-se um intervalo de credibilidade de 99% para as estimativas, segundo as equações 29 e 30.

$$L_{inf} = y_{est} - t_{99\%} \cdot \sigma_{est} \quad (29)$$

$$L_{sup} = y_{est} + t_{99\%} \cdot \sigma_{est} \quad (30)$$

Onde,  $L_{inf}$  e  $L_{sup}$  representam, respectivamente, os limites do intervalo de credibilidade inferior e superior;  $t_{99\%}$  é o t de Student inverso para uma confiança de 99%;  $\sigma_{est}$  é a incerteza das partículas, obtidas por meio do desvio padrão das partículas geradas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos com a implementação do filtro de partículas SIR para medidas de concentração obtidas ao final de uma coluna de adsorção em leito fixo. O código utilizado nas simulações deste trabalho foi implementado no *software* Matlab R2015b em um computador com processador Intel Core i5-5200U, 2.20GHz e 8 Gb de RAM.

### 5.1 Análise do tamanho efetivo da amostra ( $N_{\text{eff}}$ )

A fim de avaliar a degeneração das partículas, foram consideradas diferentes números de partículas ( $N_p$ ) e desvios ( $\sigma_m$ ) do modelo de evolução. Dessa forma, na Tabela 5 é apresentado o tamanho efetivo da amostra ( $N_{\text{eff}}$ ) para as configurações mencionadas.

Tabela 5 - Tamanho efetivo da amostra ( $N_{\text{eff}}$ ), considerando distribuição uniforme da vazão e diferentes números de partículas.

$N_p$	$\sigma_m$	$N_{\text{eff}}$
<b>10</b>	5%	96,78%
	10%	96,35%
	30%	95,07%
<b>100</b>	5%	99,74%
	10%	99,71%
	30%	99,91%
<b>500</b>	5%	99,95%
	10%	99,95%
	30%	99,99%
<b>1000</b>	5%	99,98%
	10%	99,98%
	30%	99,99%

Fonte: Autora.

Conforme os resultados mostrados na Tabela 5, é possível inferir mediante a avaliação do parâmetro  $N_{\text{eff}}$  que o filtro de partículas SIR empregado neste trabalho

representou com grande confiabilidade as condições testadas, como variação do número de partículas ( $N_p$ ) e desvio do modelo de evolução ( $\sigma_m$ ), considerando a estimação da vazão por meio de uma distribuição uniforme. Assim, o parâmetro  $N_{eff}$ , mostra claramente que não houve degeneração das partículas, devido à proximidade de 100%, indicando com grande precisão a boa representatividade do número de partículas capazes de se aproximar da distribuição *a posteriori* do estado. Além disso, é possível também destacar que o aumento do  $N_p$  também possibilitou o aumento do  $N_{eff}$ .

Considerando a estimação da vazão por meio de uma distribuição normal, foi possível também observar (Tabela 6) que para as mesmas condições mencionadas anteriormente, não foi apresentada degeneração das partículas. Assim como na Tabela 5 para a distribuição uniforme, os valores de  $N_{eff}$  foram próximos a 100% indicando com grande veracidade a boa representatividade do número de partículas capazes de aproximar a distribuição de estado *a posteriori*.

Tabela 6 – Tamanho efetivo da amostra ( $N_{eff}$ ), considerando distribuição normal da vazão e diferentes números de partículas.

$N_p$	$\sigma_m$	$N_{eff}$
<b>10</b>	5%	96,61%
	10%	96,11%
	30%	94,15%
<b>100</b>	5%	99,73%
	10%	99,70%
	30%	99,85%
<b>500</b>	5%	99,94%
	10%	99,95%
	30%	99,99%
<b>1000</b>	5%	99,97%
	10%	99,98%
	30%	99,99%

Fonte: Autora.

## 5.2 Análise do número de partículas ( $N_p$ )

A partir da verificação do desempenho do filtro SIR mediante a avaliação do  $N_{eff}$  para diferentes configurações, foi efetuada a análise da variação do  $N_p$ . Apesar de não haver degeneração, a análise da variação do  $N_p$  por meio do RMS, MAD e tempo computacional (tempo CPU) são importantes, pois, no caso do monitoramento *online*, essa etapa permite inferir um  $N_p$  ideal com base em um tempo de estimação que seja inferior à chegada das medidas e que ainda possuam menor erro entre os pontos de medição e estimação. Ao afirmar que os valores de RMS e MAD possibilitam escolher o  $N_p$  adequado, é importante ressaltar que essa conclusão é obtida quando um aumento no  $N_p$  não causa grande variação no valor de RMS e MAD, o que indica que não é necessário testar  $N_p$  maiores. Para testar o  $N_p$  ideal, foi considerado um desvio de 30% do modelo de evolução, conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Variação do número de partículas ( $N_p$ ), considerando distribuição uniforme da vazão e 30% de desvio do modelo de evolução.

$N_p$	RMS	MAD	Tempo CPU total (s)	Tempo CPU médio (s)
<b>10</b>	0,6366	0,1158	8,33	0,24
<b>100</b>	0,5935	0,0173	79,82	2,28
<b>500</b>	0,5932	0,0057	394,24	11,26
<b>1000</b>	0,5925	0,0051	802,88	22,93

Fonte: Autora.

Com o aumento do  $N_p$ , nota-se uma redução tanto do erro calculado pela formulação RMS quanto MAD. Apesar de ser diferente a forma que cada um é calculado, ambos se baseiam na diferença entre os valores medidos e estimados, porém, a ideia aqui é mostrar que ambos os erros diminuem com o aumento do  $N_p$ . De acordo com Shenoy *et al.* (2013) e Chen, Morris e Martin (2005), o aumento do número de partículas pode melhorar o desempenho do filtro tanto quanto à não degeneração das partículas e também quanto à diminuição do erro, porém elevados  $N_p$  acarretam em um alto gasto computacional, como foi possível observar neste estudo.

Outro ponto importante a analisar é o aumento do tempo computacional à medida que houve o aumento do  $N_p$ . O tempo CPU total é definido como o tempo total

necessário para realizar todas as estimativas até o tempo final. Já o tempo CPU médio é o tempo de cada estimativa. Apesar do aumento do tempo CPU para cada variação do  $N_p$ , pode-se dizer que o tempo computacional gasto para cada estimativa é bastante inferior ao tempo (10 minutos, equivalente a 600 segundos) de cada medida obtida ao final da coluna nos estudos de Guimarães e Leão (2014b).

Considerando 1000 partículas (Tabela 7), por exemplo, o tempo CPU médio para cada estimativa é de 22,93 segundos, o que é muito inferior ao tempo (600 segundos) que cada medida no final do leito será obtida.

Essa análise se torna muito relevante uma vez que o filtro necessita comparar cada valor estimado com a medida realizada a cada 10 minutos (600 segundos), o que torna viável o uso do filtro para monitorar a coluna de adsorção em tempo real.

De forma semelhante, a Tabela 8 também descreve os resultados para as mesmas condições da Tabela 7, porém, considerando a estimação da vazão por meio de uma distribuição normal.

Tabela 8 – Variação do número de partículas ( $N_p$ ), considerando distribuição normal da vazão e 30% de desvio do modelo de evolução.

<b><math>N_p</math></b>	<b>RMS</b>	<b>MAD</b>	<b>Tempo CPU total (s)</b>	<b>Tempo CPU médio (s)</b>
<b>10</b>	0,6760	0,1461	8,71	0,25
<b>100</b>	0,5993	0,0264	85,52	2,44
<b>500</b>	0,5927	0,0072	423,64	12,10
<b>1000</b>	0,5922	0,0063	770,79	22,02

Fonte: Autora.

Como é possível observar na Tabela (8), os valores de RMS e MAD utilizando a distribuição normal da vazão apresentaram resultados semelhantes aos resultados obtidos na Tabela 7, conforme o aumento do  $N_p$ . Pode-se notar um maior tempo computacional utilizando a distribuição normal para todos  $N_p$  testados, exceto para  $N_p$  igual a 1000 (770,79 s) quando comparado com o tempo computacional da distribuição uniforme (802,88 s). Apesar de pequenas variações, as configurações testadas para a distribuição uniforme e normal da vazão foram bem próximas.

Na Figura 5, 6, 7 e 8 é apresentado o comportamento dinâmico, também chamado de curva de ruptura, da adsorção do  $\text{SO}_4^{2-}$  na coluna de leito fixo, para 10, 100, 500

e 1000 partículas, respectivamente, considerando os valores de concentração de sulfato estimados na última posição da coluna e as medidas obtidas por Guimarães e Leão (2014b) ao longo do tempo de operação da coluna.

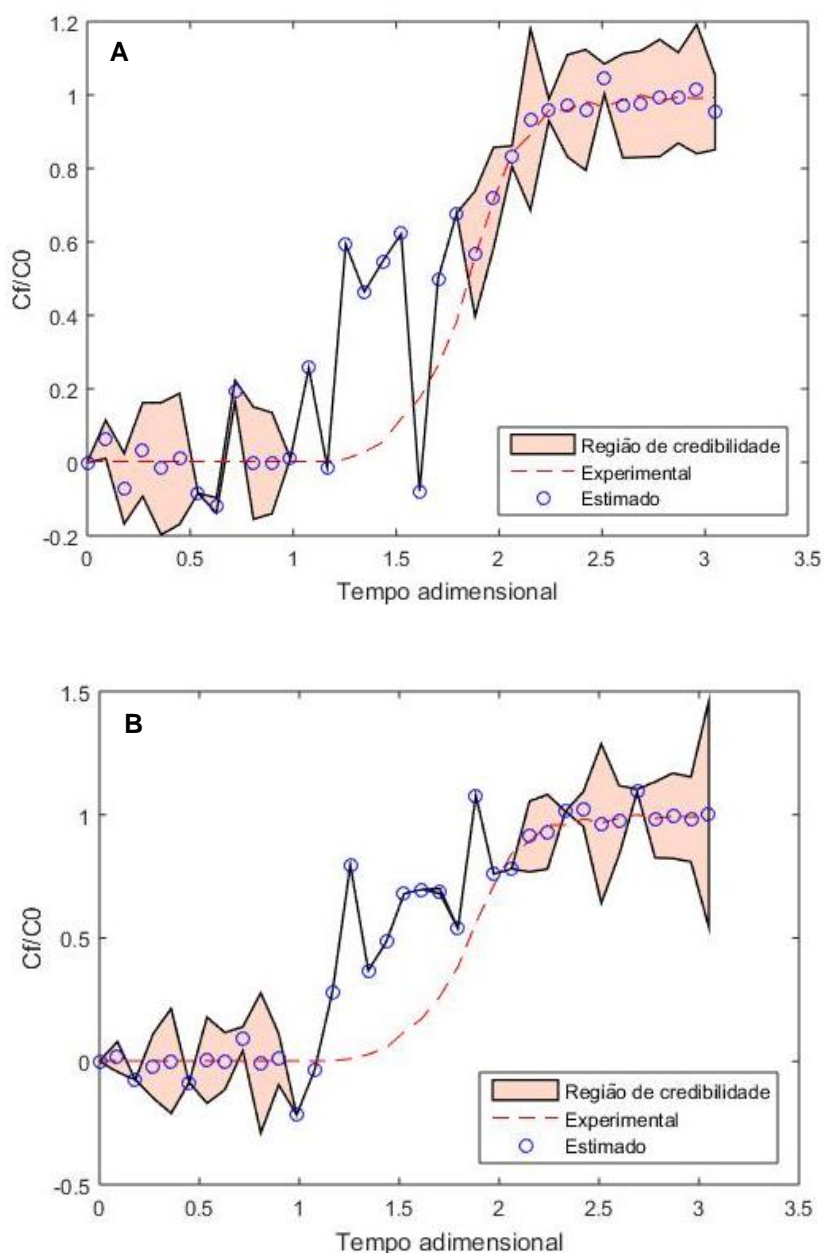


Figura 5 – Filtro de partículas SIR, utilizando 10 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão. Fonte: Autora.

A partir da Figura 5, nota-se que com a utilização de 10 partículas, o filtro SIR não é capaz de estimar as concentrações de sulfato. Segundo Shao, Huang e Lee (2010), baixos números de partículas podem produzir estimativas fracas fazendo com que as partículas geradas fiquem fora da região de confiabilidade, causando falha na capacidade de estimativa do filtro, o que explica o colapso do intervalo de

credibilidade. Dessa forma, um número muito pequeno de partículas não é viável na aproximação da distribuição *a posteriori* dentro do intervalo de confiança proposto, tanto para a estimação da vazão considerando distribuição uniforme, quanto para distribuição normal. A partir disso, 100 partículas foram testadas, conforme a Figura 6.

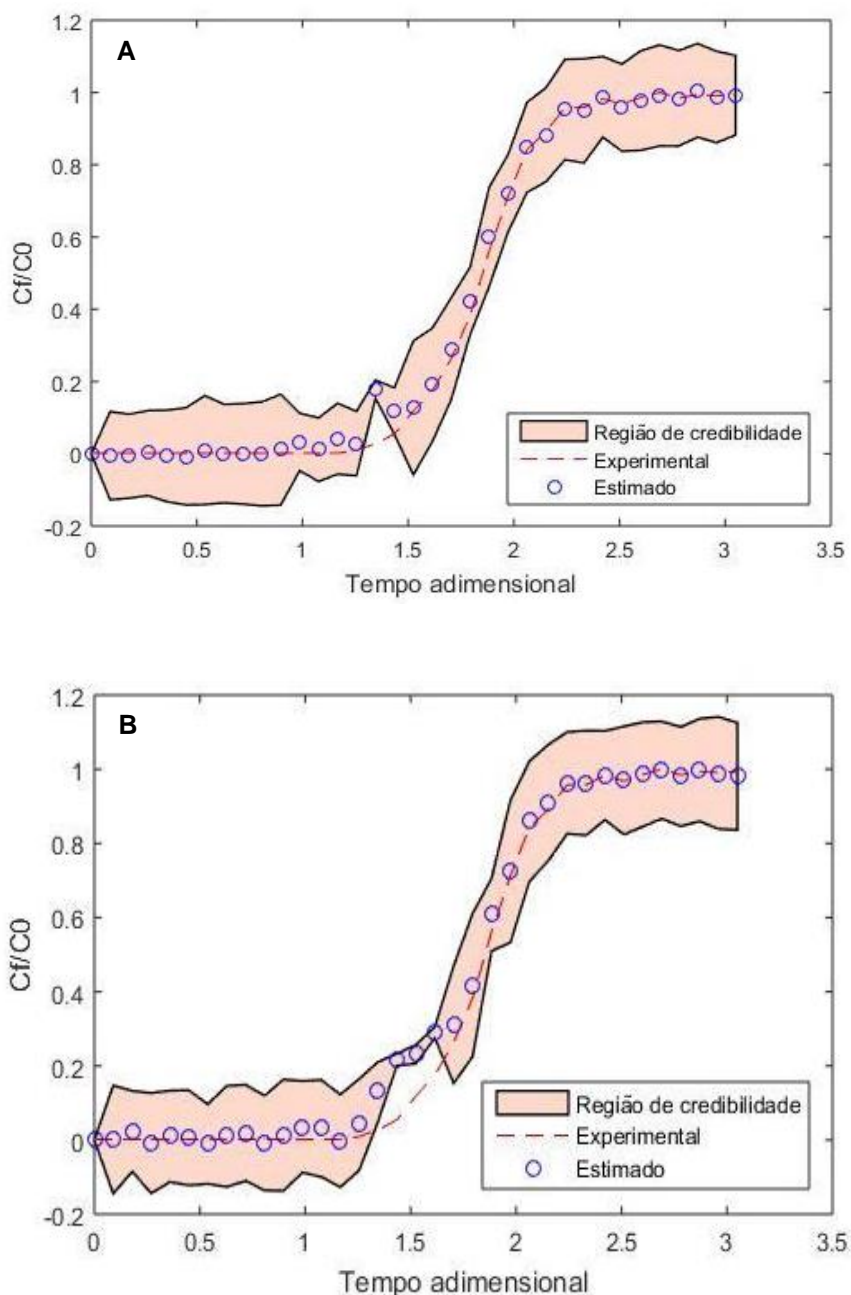


Figura 6 – Filtro de partículas SIR, utilizando 100 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão. Fonte: Autora.

O aumento do número de partículas, na Figura 6 possibilitou uma melhoria significativa na estimativa. Porém, ainda é perceptível pequenas regiões onde o filtro aproxima com dificuldade o valor estimado da medida experimental.

Assim, 500 partículas foram avaliadas a fim de verificar se haveriam melhorias significativas na estimação, ilustrado na Figura 7.

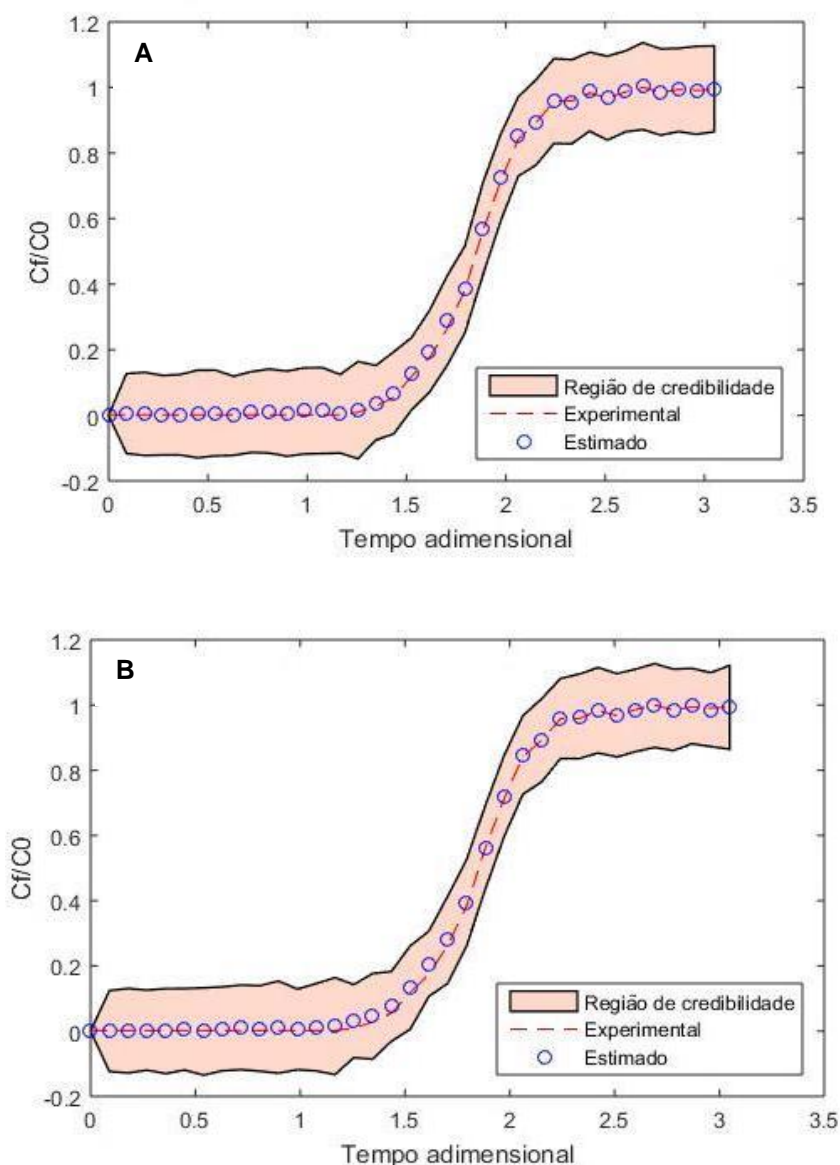


Figura 7 – Filtro de partículas SIR, utilizando 500 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão. Fonte: Autora.

A Figura 7 demonstra que os valores estimados conseguem acompanhar com grande acurácia os valores medidos, dentro de um intervalo de credibilidade de 99%. Isso mostra que o filtro utilizado conseguiu estimar valores filtrando as incertezas provenientes de equipamentos de medição. Já o teste com 1000



partículas não apresentou significativas mudanças quando comparado às 500 partículas utilizadas, como mostrado na Figura 8.

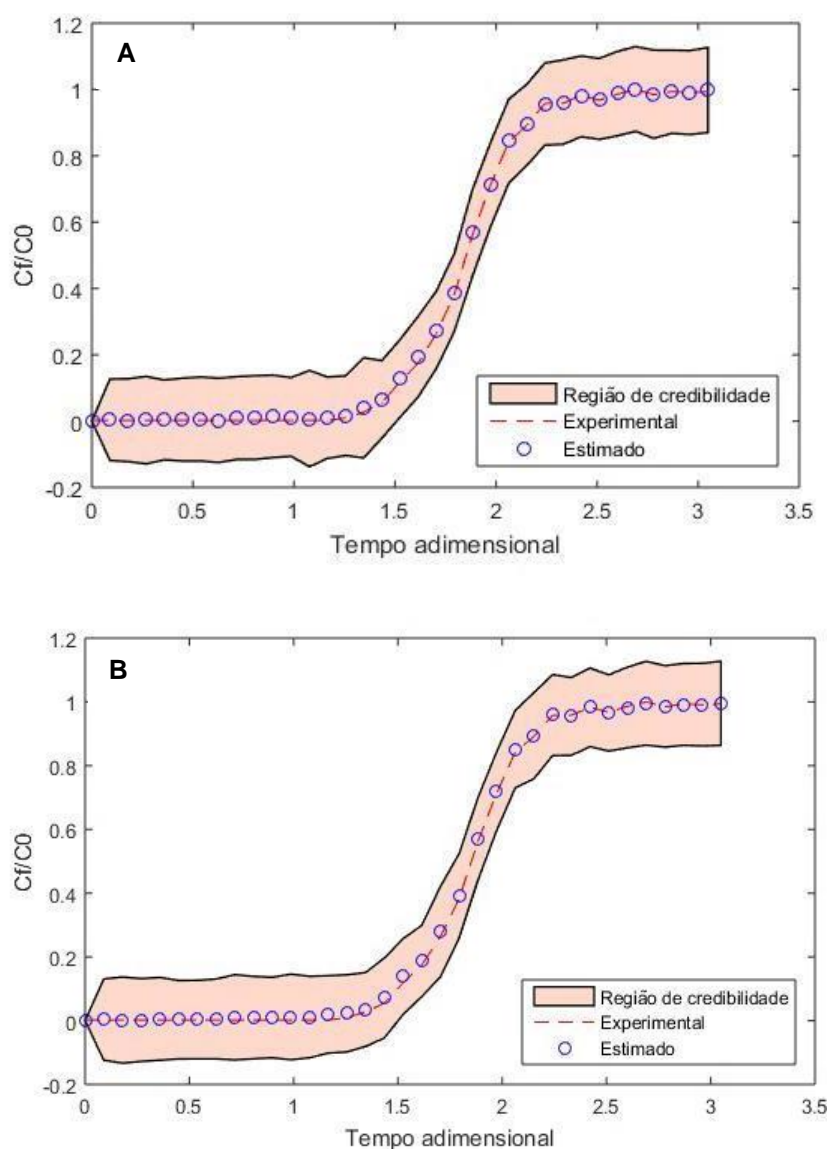


Figura 8 – Filtro de partículas SIR, utilizando 1000 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão. Fonte: Autora.

Ao comparar os erros obtidos pelo cálculo do RMS e MAD, além do tempo computacional necessário para a ação total do filtro é possível observar que embora o erro tenha diminuído de forma bastante suave para ambas estimativas de vazão, o tempo computacional aumentou quase 50% quando foram usadas 1000 partículas. Como o monitoramento precisa levar em consideração o tempo que o filtro leva para realizar a estimação, o uso de 500 partículas é mais viável no fornecimento de

estimativas mais rápidas, já que as mesmas precisam apresentar tempo inferior a cada medida efetuada por um possível sensor disposto na saída da coluna.

### 5.3 Análise das incertezas do modelo de evolução

Diante da melhor estratégia escolhida para a estimação, foram variadas as incertezas do modelo de evolução a fim de verificar se esse parâmetro poderia fornecer melhorias no campo de busca onde as partículas são geradas.

Nas Tabelas 9 e 10, estão apresentadas as variações dos desvios do modelo de evolução em 5, 10 e 30% para estimação da vazão por meio da distribuição uniforme e normal, respectivamente.

Tabela 9 – Variação do desvio do modelo de evolução, considerando distribuição uniforme da vazão e 500 partículas.

$N_p$	$\sigma_m$	RMS	MAD	Tempo CPU total (s)
<b>500</b>	5%	0,7044	0,1957	431,21
	10%	0,6533	0,1212	484,57
	30%	0,5932	0,0057	394,24

Fonte: Autora.

Na Tabela 9, pode-se observar como o aumento das incertezas sobre o modelo de evolução das partículas melhora as estimativas, com base na diminuição do RMS e MAD. Um comportamento semelhante também pode ser observado na Tabela 10, considerando a distribuição normal da vazão.

Tabela 10 – Variação do desvio do modelo de evolução, considerando distribuição normal da vazão e 500 partículas.

$N_p$	$\sigma_m$	RMS	MAD	Tempo CPU total (s)
<b>500</b>	5%	0,7049	0,1950	354,06
	10%	0,6630	0,1341	374,48
	30%	0,5927	0,0072	423,64

Fonte: Autora.

Em ambas as Tabelas (9 e 10), é possível observar que assim como na variação de partículas, a variação das incertezas para as diferentes formas de estimar a vazão não contribuiu com mudanças significativas no desempenho do filtro.

Nas duas configurações, o aumento do desvio possibilitou a diminuição do erro entre o valor estimado e o medido.

Na Figura 9, é possível observar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, utilizando 500 partículas e 5% de incerteza do modelo.

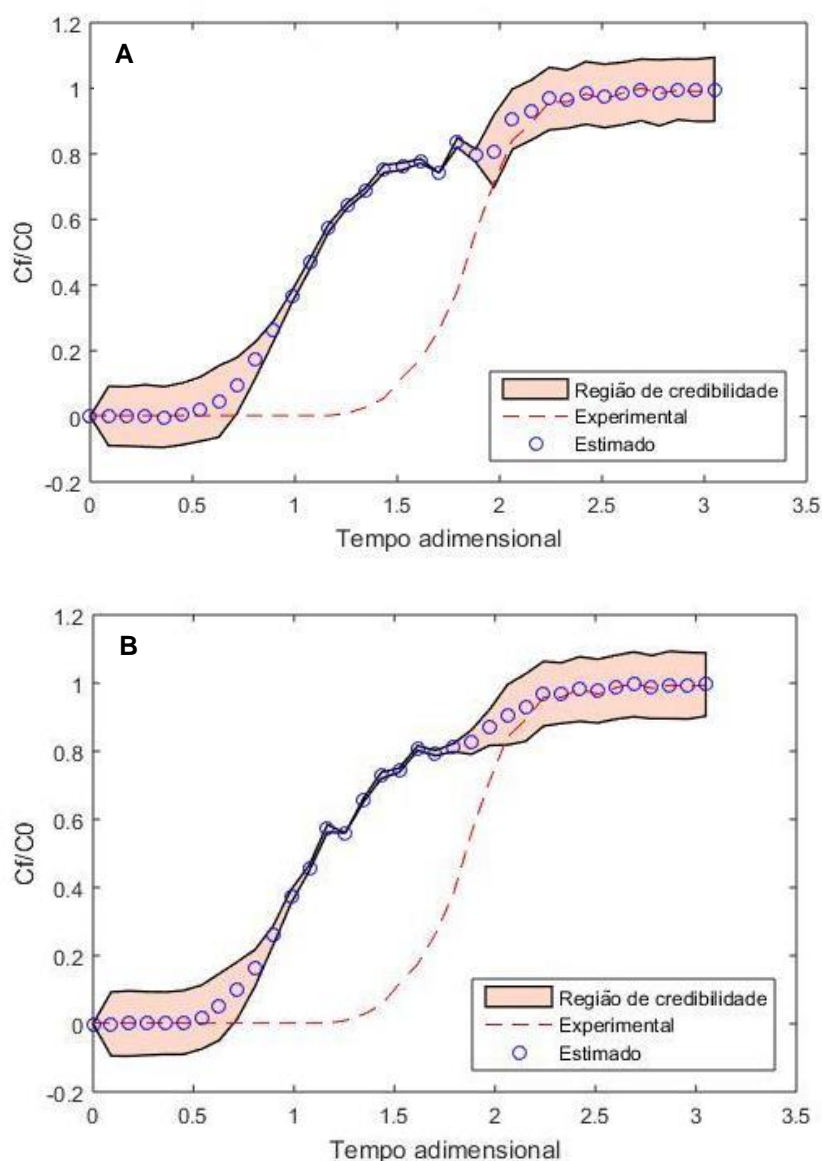


Figura 9 – Filtro de partículas SIR, utilizando 500 partículas, 5% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão. Fonte: Autora.

Pode-se notar na Figura 9 que com a utilização de 500 partículas e 5% de incerteza o modelo de evolução não consegue gerar partículas de modo que as aproximem do valor de medição. Em ambos os casos de estimação da vazão (9A e 9B), os valores estimados foram representados com grande dificuldade dentro de intervalo de credibilidade, o que indica que um valor de 5% de incerteza do modelo de evolução não consegue representar toda a dinâmica do processo. Diante disso, foi verificado o desempenho da estimação utilizando 10% de incerteza, o qual é representado pela Figura 10, porém, observa-se que a utilização de 10% de incerteza também não trouxe melhorias na estimação.

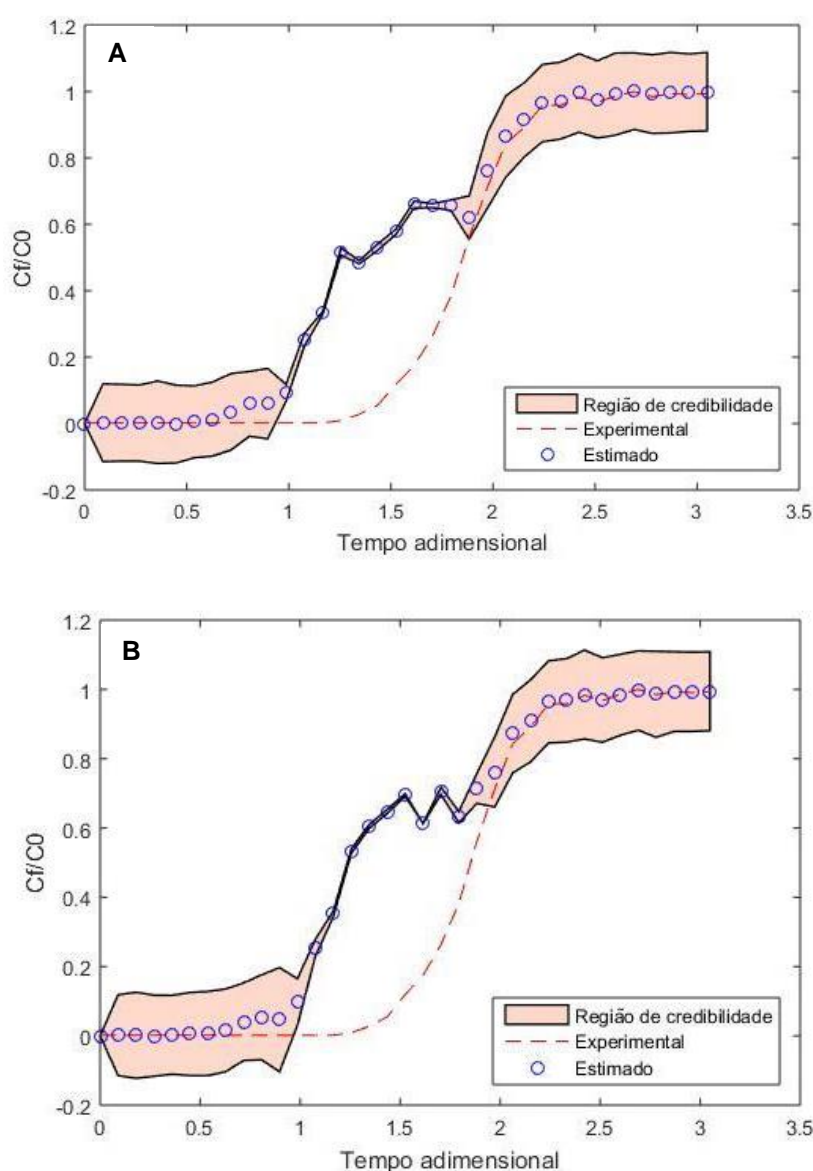


Figura 10 – Filtro de partículas SIR, utilizando 500 partículas, 10% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão. Fonte: Autora.

Geralmente a utilização de níveis de incerteza menores necessita de boas informações para garantir um desempenho melhor do algoritmo. Porém, quando tais informações são precárias, o uso de incertezas maiores do que as testadas neste trabalho até o momento podem ampliar o campo de busca para a geração das partículas e dessa forma, fazer com que esse conjunto de partículas aproxime melhor a distribuição. Assim, com um campo maior de busca e não tão restrito quanto os anteriores, o filtro é capaz de descrever com maior facilidade a dinâmica do processo. Por essa razão, optou-se por simular com 30% de incerteza (Figura 11).

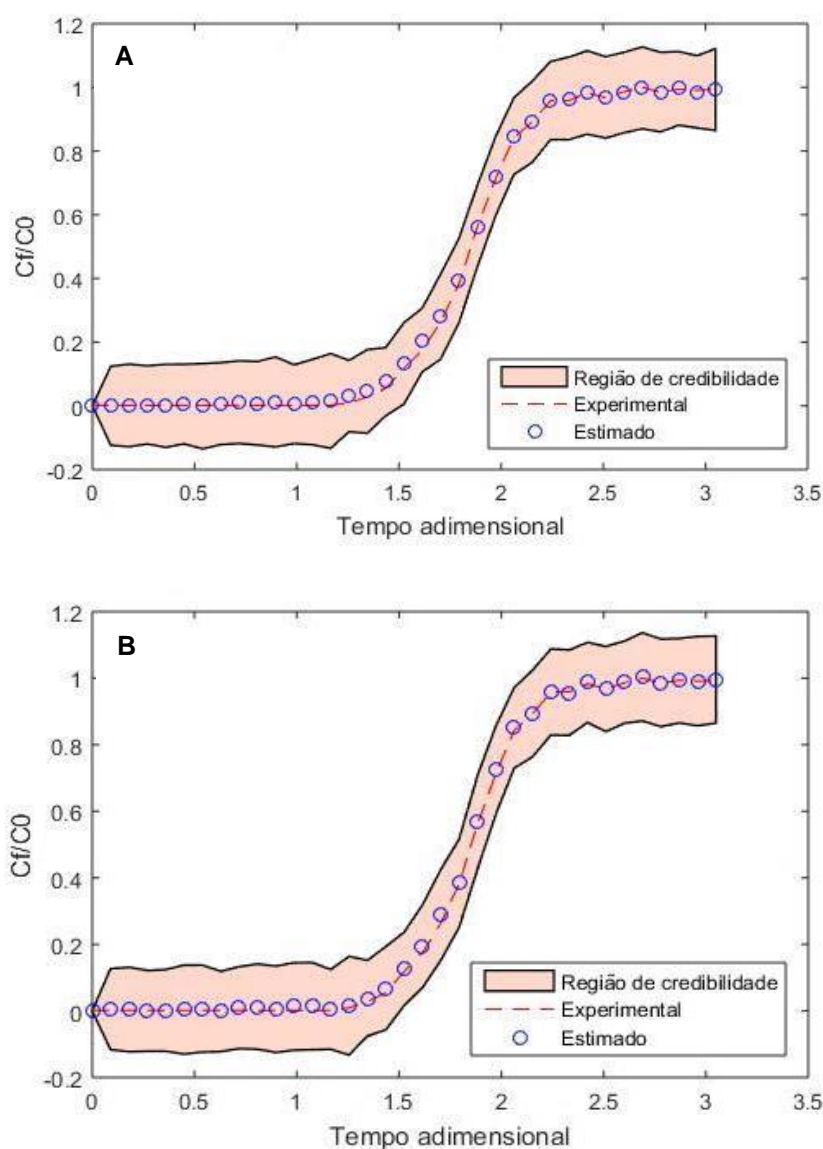


Figura 11 – Filtro de partículas SIR, utilizando 500 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução, distribuição uniforme (A) e distribuição normal (B) na estimação da vazão. Fonte: Autora.

Como pode ser visto na Figura 11, a utilização de 30% de incerteza melhorou consideravelmente a capacidade de estimativa do filtro, para as duas distribuições de vazão 11A e 11B. É perceptível a proximidade dos valores estimados dos experimentais dentro de uma região de credibilidade de 99% de confiança.

À vista disso, a melhor configuração que foi obtida se deu utilizando 500 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução e distribuição uniforme para estimação da vazão, já que essa última possibilita estimar o parâmetro de forma imparcial quando a informação *a priori* não é considerada boa.

Os resultados anteriores demonstraram o comportamento da adsorção do sulfato considerando apenas a última posição do leito ao longo do tempo para fins de comparação com os resultados obtidos por Guimarães e Leão (2014b) e Guimarães (2010), a partir das medidas experimentais. Dessa forma, a partir da melhor configuração obtida, na Figura 12 é apresentada novamente a curva de ruptura, porém indicando o comportamento da remoção de sulfato em diferentes posições do leito ao decorrer do tempo. Como o domínio computacional foi discretizado em 100 partes, o comportamento da adsorção ao longo da coluna foi visualizado através de curvas geradas no início da região do leito (posição 1) em que a adsorção foi iniciada, na 25ª posição, na metade do leito (posição 50), na 75ª posição e, finalmente, no final do leito (posição 100). A possibilidade de estimar os estados latentes da coluna de adsorção é uma grande vantagem do Filtro de Partículas.

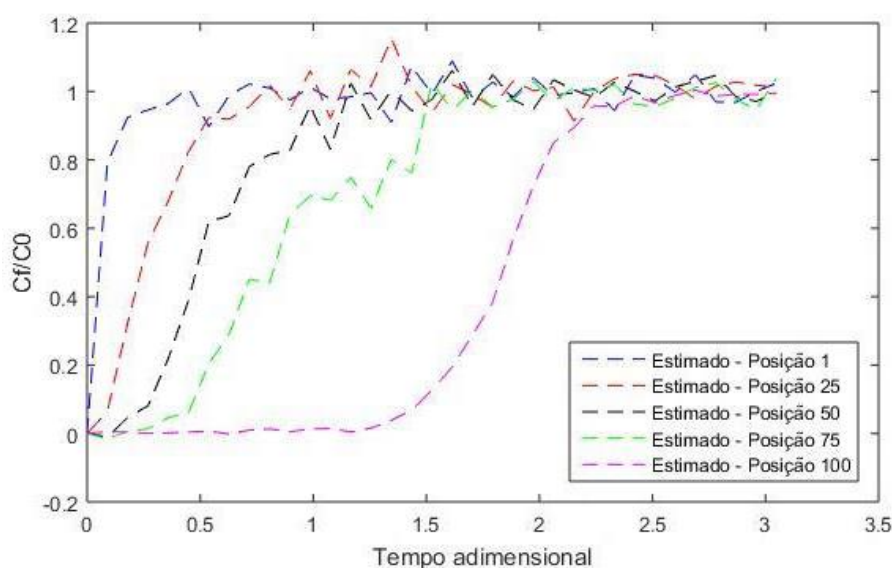
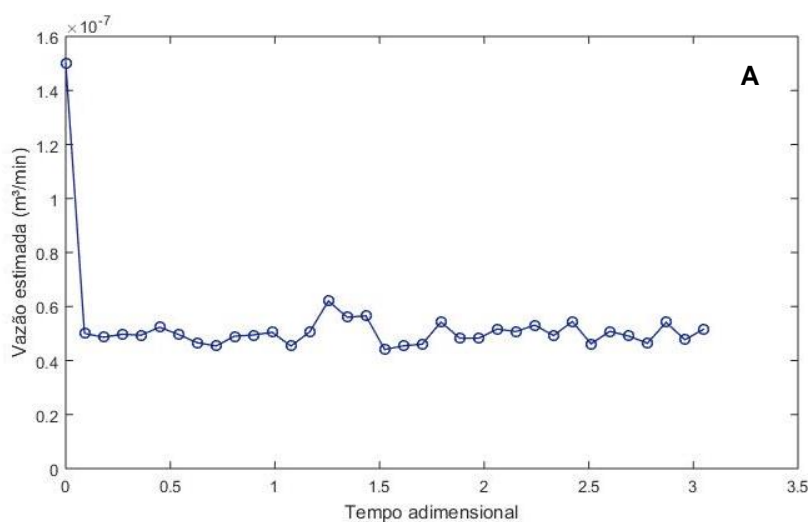


Figura 12 – Comportamento da remoção de sulfato em diferentes posições do leito adsorvente ao decorrer do tempo. Fonte: Autora.

Na Figura 12, com o início do contato (posição 1) entre o fluxo de alimentação e o leito adsorvente, o carregamento de sulfato na resina é praticamente total já que o leito apresenta os sítios de adsorção livres. Esse processo irá acontecer até o momento em que esta zona de adsorção começar a saturar, o que é indicado pela estabilidade das linhas ao longo do tempo. Esse comportamento é também confirmado por Guimarães (2010) e Calero *et al.* (2009) os quais relataram que conforme essas zonas de adsorção percorrem a coluna, o leito adsorvente tende a ser carregado. Dessa forma, à medida que a frente de adsorção chega ao final do leito (posição 100), a concentração final de sulfato na solução efluente à coluna tende a aumentar até que se iguale a concentração inicial ou afluenta à coluna já que não haverá sítios disponíveis para a adsorção, indicando assim a necessidade de regeneração ou troca das resinas.

#### 5.4 Análise da vazão estimada

Apesar da suave variação nas configurações testadas tanto para estimação da vazão por meio da distribuição uniforme quanto normal, a estimação desse parâmetro foi de grande importância para obtenção de boas estimativas dos estados da coluna de adsorção. Nas Figuras 13 A e 13 B, são apresentadas as variações da vazão ao longo do tempo tanto para a distribuição uniforme (13 A) quanto normal (13 B), para a melhor configuração obtida neste trabalho.





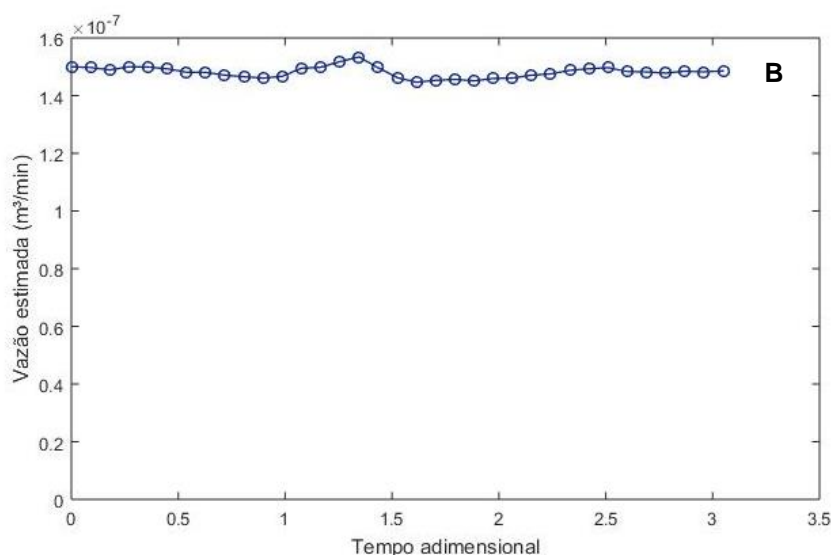


Figura 13 – Comportamento da vazão estimada por meio da distribuição uniforme (A) e normal (B) ao decorrer do tempo. Fonte: Autora.

Pelo fato do processo de adsorção em coluna ser um processo dinâmico, a vazão não pode ser considerada como um valor fixo, uma vez que esse parâmetro possui mudanças ao decorrer do tempo na coluna. Dessa forma, a estimação desse parâmetro se torna muito importante na análise do processo. Além disso, quando não se tem uma informação *a priori* boa ou pouca informação existe sobre esse parâmetro, a estimação é de grande relevância (KHATIBISEPEHR; HUANG; KHARE, 2013). Por esta razão, a vazão foi estimada em vez de utilizar a vazão obtida nos estudos de Guimarães e Leão (2014b).

Diante disso, a vazão foi estimada inicialmente através da distribuição uniforme para que fosse obtida uma melhoria na informação *a priori* e, a partir de então a utilização da distribuição normal possibilitou variar essa vazão no intuito de melhorar ainda mais o resultado. Nas Figuras 13 A e 13 B, é possível visualizar as oscilações que a vazão sofreu durante as estimativas ao longo do tempo.

A diferença observada nos valores médios da vazão estimada tanto pela distribuição uniforme ( $0,5 \times 10^{-7}$ ) quanto pela normal ( $1,5 \times 10^{-7}$ ) foi devido aos limites escolhidos para o campo de busca da vazão, o qual pode ser verificado por meio das equações 25 e 26. Ainda assim, pode-se relatar que o desvio escolhido (5% da distribuição uniforme) para a estimação da vazão por meio da distribuição normal, foi baixo não possibilitando a convergência próxima da distribuição uniforme. No entanto, observa-se que os valores estimados da vazão ao longo do tempo são pequenos, o que não implicou em grandes diferenças no desempenho do filtro.



Dessa maneira, claramente pode-se expor que sem a estimação desse parâmetro o filtro não conseguiria realizar estimativas confiáveis, já que o problema não estaria levando em consideração as características da vazão no processo dinâmico. Logo, a estimação possibilitou encontrar melhores valores para a vazão ao longo do tempo e a partir desses valores, o filtro foi capaz de fornecer todo o campo de concentração do processo, ressaltando assim a sua grande relevância.

### 5.5 Análise da autocorrelação

Além dos resultados mostrados até aqui, outra forma de evidenciar o desempenho do filtro quanto à filtragem das incertezas, foi com a utilização de uma função de autocorrelação da diferença entre o valor medido e o valor estimado ( $C_{\text{medido}} - C_{\text{estimado}}$ ). Uma vez que os valores medidos são definidos, como o valor exato mais o ruído da medição e o valor estimado é o valor sem ruído, a diferença entre os dois permite representar o ruído da medição. Mediante a Figura 14 é possível apresentar a correlação do ruído.

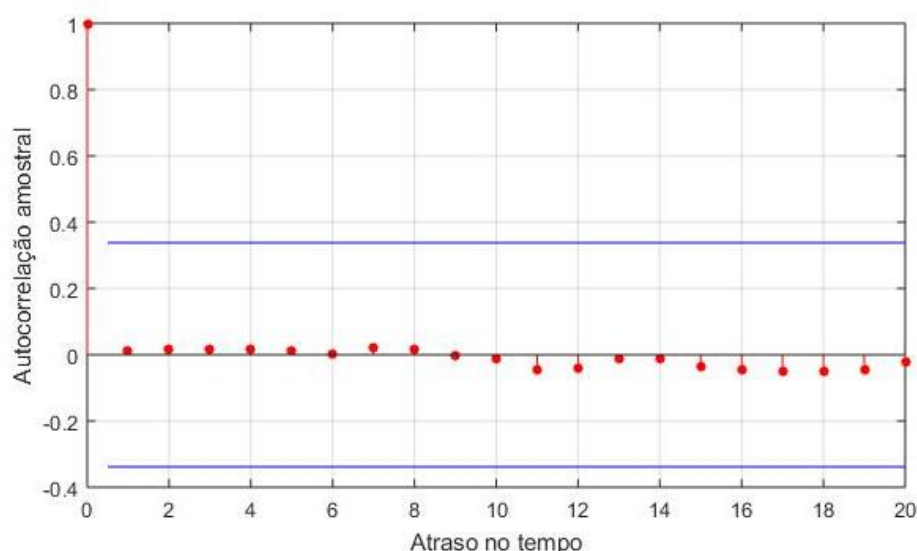


Figura 14 – Autocorrelação amostral. Fonte: Autora.

Nota-se na Figura 14 que o sinal de resíduo de estimativa apenas apresenta autocorrelação significativa (hastes vermelhas) no intervalo de tempo  $\tau_1 - \tau_2 = 0$ , onde é igual à unidade. Em outros lugares, para qualquer outro atraso de tempo analisado, a autocorrelação é efetivamente nula, uma vez que os valores estão

dentro dos limites de confiança de 95% (linhas azuis). Este resultado se assemelha a uma função delta Dirac como esperado, que é o padrão de correlograma de ruído branco. Isso indica que o filtro foi capaz de estimar valores removendo as incertezas associadas às medições, uma vez que o resíduo de estimativa não mostra correlação com a série de atraso de tempo. Se o estimador tivesse falhado na filtragem dessas incertezas, as correlações poderiam ser observadas ao longo dos tempos. Claramente, a análise de autocorrelação proposta neste contexto confirmou que o filtro utilizado neste estudo foi capaz de remover todas as incertezas, caracterizando-a como uma ferramenta vantajosa e de grande valor na aplicação de processos industriais.

## 5.6 Análise da influência das isotermas na estimação de parâmetros

A concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) é um parâmetro necessário para completar o modelo LDF da transferência de massa e pode ser obtida de acordo com as diferentes isotermas existentes. Para este trabalho, as isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz foram utilizadas para o cálculo da  $C_{eq}$ . O objetivo aqui é expor se as diferentes formas de calcular o parâmetro  $C_{eq}$  por meio das isotermas podem causar mudanças na estimação. Com base nisso, na Tabela 11 são apresentados os valores de RMS e MAD, além do  $N_{eff}$ , para essa análise. Os resultados foram obtidos utilizando-se a melhor configuração até o momento, 500 partículas, 30% de desvio do modelo de evolução e distribuição uniforme para a vazão estimada.

Tabela 11 – Utilização de diferentes isotermas, considerando distribuição uniforme da vazão e 30% de desvio do modelo de evolução, para 500 partículas.

$N_p$	Isotermas	$C_{eq}$	RMS	MAD	$N_{eff}$
<b>500</b>	Langmuir	0,4278	0,5932	0,0057	99,99%
	Freundlich	0,4571	0,5932	0,0088	99,99%
	Toth	0,3968	0,5926	0,0059	99,99%
	Redlich-Peterson	0,3534	0,5921	0,0070	99,99%
	Radke-Prausnitz	0,4193	0,5916	0,0075	99,99%

Fonte: Autora.

Os resultados do filtro SIR dispostos na Tabela 11 mostram que diante de todas as isotermas testadas para obtenção dos valores de  $C_{eq}$ , os valores de RMS são bastante próximos, assim como no cálculo do MAD. Na análise do  $N_{eff}$ , todas as isotermas simuladas apresentaram valores excelentes, indicando que não houve degeneração de partículas. Isso demonstra o fato de que, embora algum modelo de isoterma se ajuste melhor aos dados experimentais do que outros, a escolha da isoterma não influencia o problema de estimativa. Dessa forma, neste estudo de caso, não haveria necessidade de um modelo de isoterma muito complexo. Esta afirmação é muito importante, pois pode-se obter resultados satisfatórios com o filtro de partículas, mesmo que o modelo de isoterma mais simples tenha sido selecionado para determinar o parâmetro  $C_{eq}$ . Isso evidencia que apesar dos dados se ajustarem melhor a algum tipo de isoterma do que a outras, a escolha da isoterma não influencia no problema de estimação.

Ilustrativamente, os resultados mencionados podem ser visualizados por meio das Figuras 15 a 19. É possível notar que nenhuma alteração significativa ocorreu quando o modelo foi simulado usando valores diferentes de  $C_{eq}$ .

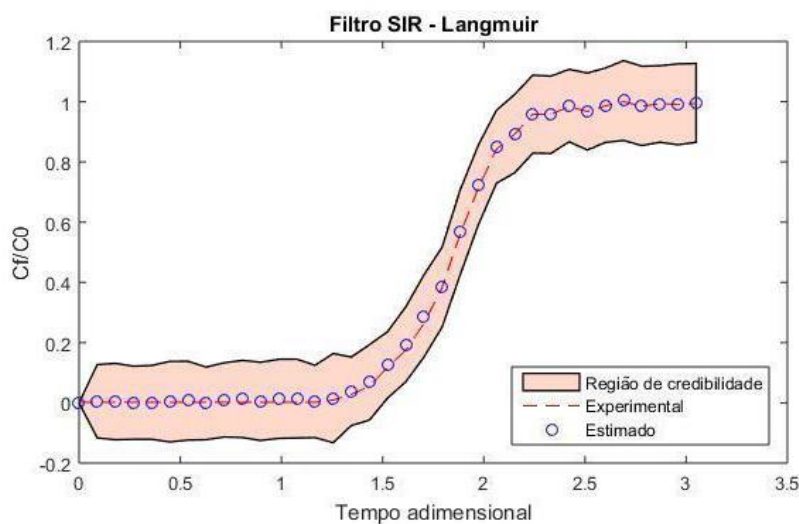


Figura 15 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Langmuir. Fonte: Autora.

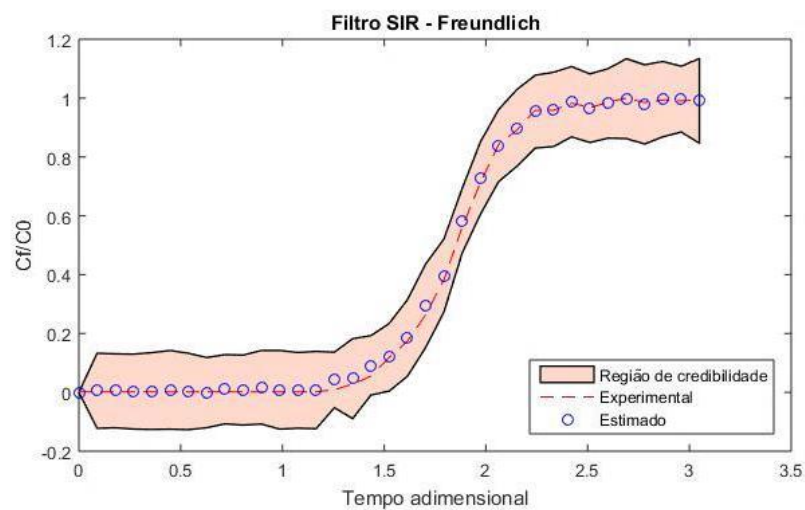


Figura 16 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Freundlich. Fonte: Autora.

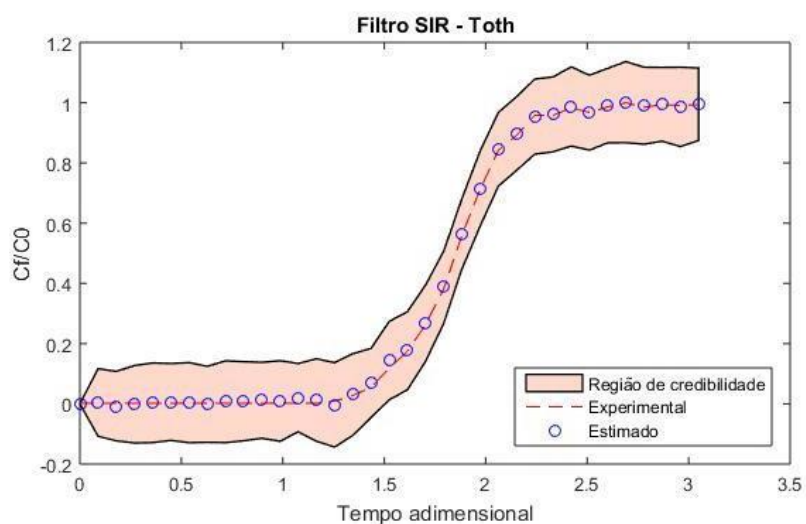


Figura 17 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Toth. Fonte: Autora.

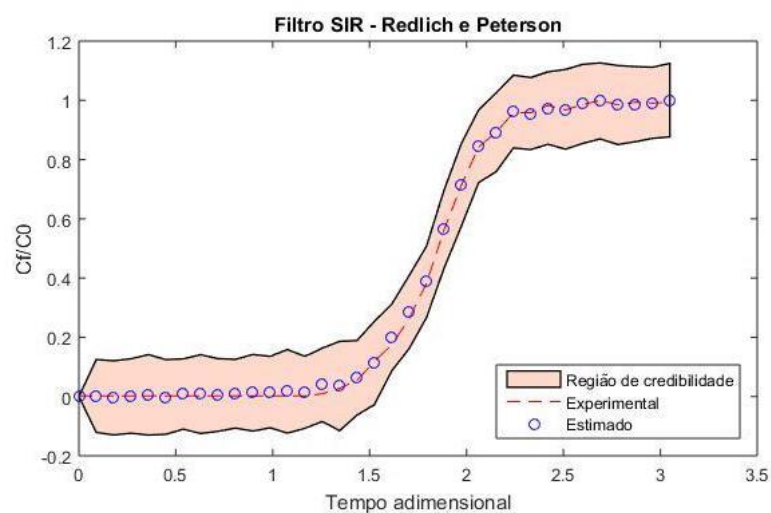


Figura 18 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Redlich-Peterson. Fonte: Autora.

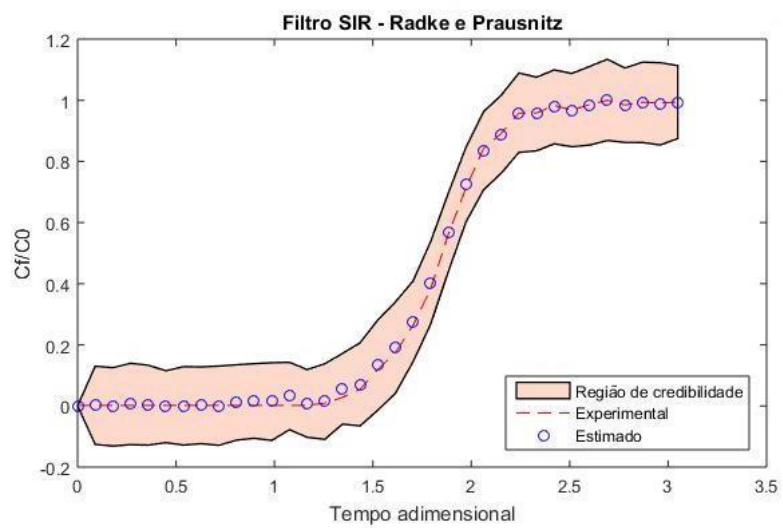


Figura 19 – Filtro de partículas SIR, utilizando isoterma de Radke-Prausnitz. Fonte: Autora.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O destaque das ferramentas computacionais evidencia a constante busca por melhorias em processos industriais de modo a fornecer importantes informações sobre o comportamento desses processos, capazes de auxiliar em um monitoramento mais preciso.

Assim, neste trabalho o filtro de partículas SIR foi proposto para simulação de uma coluna de adsorção de leito fixo, capaz de remover sulfato de águas industriais. A implementação consistiu na estimação dos estados dessa coluna e da vazão, cujo comportamento foi verificado pelas curvas de ruptura. Diversos testes foram avaliados, como a variação do número de partículas, o número efetivo da amostra, a incerteza dos modelos e as diferentes formas de obtenção da concentração de equilíbrio por meio das isotermas.

Os resultados obtidos nesta dissertação foram bastante satisfatórios, mostrando que o filtro SIR foi capaz de remover as incertezas de forma a aproximar os valores estimados das medições experimentais. Na análise do número efetivo de amostras, o filtro apresentou um desempenho de 99%, indicando as partículas geradas são capazes de representar bem o processo. Já na avaliação do número de partículas e da incerteza do modelo de evolução, a melhor configuração obtida foi observada utilizando-se 500 partículas e 30% de desvio do modelo, onde foi possível perceber que um aumento no valor do desvio possibilitou a busca de boas estimativas.

Por fim, é válido ressaltar a grande aplicabilidade do filtro de partículas no campo de processos de tratamento de efluentes, mais especificadamente em colunas de adsorção, uma vez que é capaz de fornecer resultados rápidos para o monitoramento em tempo real. Além disso, por não apresentar nenhum trabalho na literatura que tenha empregado tal metodologia no monitoramento de colunas de adsorção de troca iônica, este trabalho apresenta uma grande contribuição acadêmica.

Como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante o estudo de outros modelos capazes de representar o sistema na estimação pelo filtro. Assim como foi efetuada a análise da variação da concentração de equilíbrio diante de diferentes isotermas, diferentes modelos representativos do sistema de adsorção em leito fixo poderiam ser confrontados com o intuito de analisar se as abordagens dos diferentes modelos poderiam contribuir de forma significativa na estimação dos estados e parâmetros.

## REFERÊNCIAS

- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9800. Critérios para Lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário, 1987.
- ABDULGADER, H. Al.; KOCHKODAN, V.; HILAL, N. Hybrid ion exchange–Pressure driven membrane processes in water treatment: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 253-264, 2013.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.
- ARULAMPALAM, M. S. MASKELL, S.; GORDON, N.; CLAPP, T. A tutorial on particle filters for online nonlinear/non-Gaussian Bayesian tracking. **IEEE Transactions on signal processing**, v. 50, n. 2, p. 174-188, 2002.
- ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; MUSAVI, S. A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review. **Desalination**, 2017.
- AYOGB, S.; GUPTA, A. K. Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. **Journal of Hazardous materials**, v. 152, n. 3, p. 976-985, 2008.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p.493-504, 2011.
- BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; Schneider, R. M.; SUSZEK, M.; AGUIAR, E. F. S. Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 24, p. 5959-5966, 2004.
- BELTRAME, T. F.; LHAMBY, A. R.; BELTRAME, A. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 20, n. 1, p. 351-362, 2016.
- BERARDI, M.; VURRO, M. The numerical solution of Richards' equation by means of method of lines and ensemble Kalman filter. **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 125, p. 38-47, 2015.
- BERGSTROM, J. C.; RUSSELL, R. B. LOOMIS, J. B. Economic valuation of river restoration: An analysis of the valuation literature and its uses in decision-making. **Water Resources and Economics**, v. 17, p. 9-19, 2016.
- BERNARDEZ, L. A.; LIMA, L. R. P. de A.; RAMOS, C. L. S.; ALMEIDA, P. F. A kinetic analysis of microbial sulfate reduction in an upflow packed-bed anaerobic bioreactor. **Mine Water and the Environment**, v. 31, n. 1, p. 62-68, 2012.
- BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 523-544, 1920.
- BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006a.
- BORBA, C. E. **Modelagem da remoção e metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006b. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A. da.; KLEN, M. R. F.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 366-372, 2008.

BOWELL, R. J. Sulphate and salt minerals: the problem of treating mine waste. **Mining Environmental Management**, v. 8, p. 11-13, 2000.

BOX, G., JENKINS, G.M., REINSEL, G., 1994. Time Series Analysis: Forecasting & Control (3rd Edition). doi:10.1111/j.1467-9892.2009.00643.x

BRITO, P. **Métodos numéricos adaptativos para a resolução de modelos multidimensionais em engenharia química**. 2010. 334p. Tese (Doutor em Engenharia Química), Universidade de Coimbra.

BURKERT, C. A. V. BARBOSA, G. N. O.; MAZUTTI, M. A.; MAUGERI, F. Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in a fixed-bed column. **Process biochemistry**, v. 46, n. 6, p. 1270-1277, 2011.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; LARA, M. A. M. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1, p. 886-893, 2009.

CHEN, T.; MORRIS, J.; MARTIN, E. Particle filters for the estimation of a state space model. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 18, p. 613-618, 2004.

CHEN, T.; MORRIS, J.; MARTIN, E. Particle filters for state and parameter estimation in batch processes. **Journal of Process Control**, v. 15, n. 6, p. 665-673, 2005.

CHU, K. H. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1, p. 1006-1012, 2010.

CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 22 de set. de 2017.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil**, 2011.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 003, de 28 de junho de 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em: 22 de set. de 2017.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Fundamentos de transferência de massa**. Editora da UNICAMP, 2 ed. 2002.

DABROWSKI A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 93 , p. 135-224, 2001.

DEMUNER, L. R.; RANGEL, F. D.; DUTRA, J. C. S.; SILVA, W. B. da. Aplicação de Filtro de Partículas para Estimação do Comportamento de Válvulas em Condição de Falha. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 1, n. 1, p. p. 73-87, 2015.

DIAS, A. C. S. R. **Controle de um reator de polimerização de propeno utilizando filtro de partículas e rede neural**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES.



DING, L.; WU, C.; DENG, H.; ZHANG, X. Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin. **Journal of colloid and interface science**, v. 376, n. 1, p. 224-232, 2012.

DONG, Y.; LIN, H. Competitive adsorption of Pb (II) and Zn (II) from aqueous solution by modified beer lees in a fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 263-269, 2017.

DOU, W.; ZHOU, Z.; JIANG, L. M.; JIANG, A.; HUANG, R.; TIAN, X.; ZHANG, W.; CHEN, D. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 196, p. 518-526, 2017.

EMIGDIO, Z.; ABATAL, M.; BASSAM, A.; TRUJILLO, L.; SMITH, P. J.; HAMZAOU, Y. E. Modeling the adsorption of phenols and nitrophenols by activated carbon using genetic programming. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

FAKHROLESAM, M.; FATEMI, S.; BOOZARJOMEHRY, R. B. A switching decentralized and distributed extended Kalman filter for pressure swing adsorption processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 23042-23056, 2016.

FONTAN, R. C. I.; MINIM, L. A.; BONOMO, R. C. F.; SILVA, L. H. M. da.; MINIM, V. P. R. Adsorption isotherms and thermodynamics of  $\alpha$ -lactalbumin on an anionic exchanger. **Fluid Phase Equilibria**, v. 348, p. 39-44, 2013.

FOO, K. Y. HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FORTUNA, A. de O. **Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos: conceitos básicos e aplicações**. Edusp, 2000.

GHORAI, S.; PANT, K. K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, n. 1, p. 165-173, 2004.

GISI, S. de.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

GUIMARÃES, D.; LEÃO, V. A. Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. **Journal of hazardous materials**, v. 280, p. 209-215, 2014a.

GUIMARÃES, D.; LEO, V. A. Fundamental aspects related to batch and fixed-bed sulfate sorption by the macroporous type 1 strong base ion exchange resin Purolite A500. **Journal of environmental management**, v. 145, p. 106-112, 2014b.

GUIMARÃES, D. **Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica**. 2010. 173 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) - REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

GUZMAN, N. E. D.; CÓRDOVA, F. J. C.; REGALADO, E. S.; CANCINO, M. L.; MEDRANO, J. A. L.; REYES, R. B. G. A mass transfer model for the fixed-bed adsorption of ferulic acid onto a polymeric resin: axial dispersion and intraparticle diffusion. **Environmental Technology**, v. 37, n. 15, p. 1914-1922, 2016.

GUNAWARDENA, A.; HAILU, A.; WHITE, B.; PANDIT, R. Estimating marginal abatement costs for industrial water pollution in Colombo. **Environmental Development**, v. 21, p. 26-37, 2017.

HAGHSHENO, R.; MOHEBBI, A.; HASHEMIPOUR, H.; SARRAFI, A. Study of kinetic and fixed bed operation of removal of sulfate anions from an industrial wastewater by an anion exchange resin. **Journal of hazardous materials**, v. 166, n. 2, p. 961-966, 2009.

HEIZER, W. D.; SANDLER, R. S.; SEAL, E.; MURRAY, S. C.; BUSBY, M. G.; SCHLIEBE, B. G.; PUSEK, S. N. Intestinal effects of sulfate in drinking water on normal human subjects. **Digestive diseases and sciences**, v. 42, n. 5, p. 1055-1061, 1997.

KADIS, R. Evaluation of the measurement uncertainty: Some common mistakes with a focus on the uncertainty from linear calibration. **Journal of Chromatography A**, v. 1499, p. 226-229, 2017.

KALYANARAMAN, J.; KAWAJIRI, Y.; REALFF, M. J. Bayesian Estimation, Uncertainty Propagation and Design of Experiments for CO<sub>2</sub> Adsorption on Amine Sorbents. In: **Proceedings of the 8th International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design**. Elsevier, 2014. p. 345.

KANKEU, E. F.; MITTAL, H.; WAANDERS, F.; RAY, S. S. Thermodynamic properties and adsorption behaviour of hydrogel nanocomposites for cadmium removal from mine effluents. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, p. 151-161, 2017.

KEVAND, M.; FAKOOR, E.; MAHZOON, S.; SOLEIMANI, M. An improved Film-Pore-Surface Diffusion Model in the fixed-bed column adsorption for heavy metal ions: Single and multi-component systems. **Process Safety and Environmental Protection**. 2017.

KHATIBISEPEHR, S.; HUANG, B.; KHARE, S. Design of inferential sensors in the process industry: A review of Bayesian methods. **Journal of Process Control**, v. 23, n. 10, p. 1575-1596, 2013.

KUMAR, P.; POURNARA, A.; KIM, K. H.; BANSAL, V.; RAPTI, S.; MANOS, M. J. Metal-organic frameworks: challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications. **Progress in Materials Science**, 2017.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEVCHUK, I., MÁRQUEZ, R. J. J., SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review. **Chemosphere**. 2017.

MALAEB, L.; AYOUB, G. M. Reverse osmosis technology for water treatment: state of the art review. **Desalination**, v. 267, n. 1, p. 1-8, 2011.

MAMELKINA, M. A.; COTILLAS, S.; LACASA, E.; SÁEZ, C.; TUUNILA, R.; SILLANPÄÄ, M.; HÄKKINEN, A.; RODRIGO, M. A. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 182, p. 87-93, 2017.

MARTINS, M.; FALEIRO, M. L.; BARROS, R. J.; VERÍSSIMO, A. R.; BARREIROS, M. A.; COSTA, M. C. Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination. **Journal of hazardous materials**, v. 166, n. 2, p. 706-713, 2009.

McCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica**: Edigrafos, S.A. Spain, 1998.

MUZIC, M.; GOMZI, Z.; BIONDA, K. S. Modeling of the Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel in a Fixed-Bed Column. **Chemical engineering & technology**, v. 33, n. 7, p. 1137-1145, 2010.

ORLANDE, H. R. B.; DULIKRAVICH, G. S.; COLAÇO, M. J. Application of Bayesian filters to heat conduction problem. **EngOpt**, p. 1-5, 2008.

ORLANDE, H. R. B.; COLAÇO, M. J.; DULIKRAVICH, G. S.; VIANNA, F. L. V.; SILVA, W. B. da.; FONSECA, H. M. da.; FUDYM, O. Tutorial 10 Kalman and Particle filters. **Advanced Spring School: Thermal Measurements and Inverse Techniques**, v. 5, p. 1-39, 2011.

ORLANDE, H.; COLAÇO, M.; DULIKRAVICH, G.; VIANNA, F.; SILVA, W. da.; FONSECA, H.; FUDYM, O. State estimation problems in heat transfer. **International Journal for Uncertainty Quantification**, v. 2, n. 3, 2012.

OTERO, M.; ZABKOVA, M.; RODRIGUES, A. E. Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins. **Separation and purification technology**, v. 45, n. 2, p. 86-95, 2005.

PEREIRA, R. da S. Poluição hídrica: causas e consequências. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, p. 20-36, 2004.

PICHLER, M. SCHAFFARTZIK, A.; HABERL, H.; GÖRG, C. Drivers of society-nature relations in the Anthropocene and their implications for sustainability transformations. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 26, p. 32-36, 2017.

QASIM, W.; MANE, A. V. Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. **Water Resources and Industry**, v. 4, p. 1-12, 2013.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, n. 4, p. 445-451, 1972.

RAMOS, L. R. *et al.* Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 458-467, 2010.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAL, M. S. G.; SELVARAJU, N. Relevância dos modelos de isoterma na biosorção de poluentes por subprodutos agrícolas. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014.

REDLICH, O.; PETERSON, D. Useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

RENGARAJ, S.; YEON, J. W.; KIM, Y.; JUNG, Y.; HA, Y. K.; KIM, W. H. Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: kinetics, isotherms and error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1, p. 469-477, 2007.

REYNOLDS, T. D., RICHARDS, P. A. Unit operations and processes in environmental engineering. 2ª Edição. Boston: PWS Publishing Company, 1996. p. 350 – 409.

ROZADA, F. OTERO, M.; GARCIA, A. I.; MORÁN, A. Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. **Dyes and pigments**, v. 72, n. 1, p. 47-56, 2007.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley and Sons, New York. 1984.

RUZOL, C.; CABANILLA, D. B.; ANCOG, R.; PERALTA, E. Understanding water pollution management: Evidence and insights from incorporating cultural theory in social network analysis. **Global Environmental Change**, v. 45, p. 183-193, 2017.

SAJID, M.; NAZAL, M. K.; IHSANULLAH; BAIG, N.; OSMAN, A. M. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: A critical review. **Separation and Purification Technology**, 2017.

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 11, p. 1329-1336, 2006.

SARTI, A.; SILVA, A. J. da.; CORTES, R. S.; FORESTI, E. Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 2008

SANTOS, J. M.; KREIM, V.; GUILLOT, J. M.; REIS JUNIOR, N. C.; SÁ, L. M. de.; HORAN, N. J. An experimental determination of the H<sub>2</sub>S overall mass transfer coefficient from quiescent surfaces at wastewater treatment plants. **Atmospheric environment**, v. 60, p. 18-24, 2012.

SCHAFFNER, M.; BADER, H. P.; SCHEIDEGGER, R. Modeling the contribution of point sources and non-point sources to Thachin River water pollution. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 17, p. 4902-4915, 2009.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical engineering research and design**, v. 92, n. 5, p. 961-988, 2013.

SHAO, X.; HUANG, B.; LEE, J. M. Constrained Bayesian state estimation—A comparative study and a new particle filter based approach. **Journal of Process Control**, v. 20, n. 2, p. 143-157, 2010.

SHENOY, A. V.; PRAKASH, J.; MCAULEY, K. B.; PRASAD, V.; SHAH, S. L. Practical issues in the application of the particle filter for estimation of chemical processes. In XVIII International Federation of Automatic Control World Congress, pp. 2773- 2778, 2011. Milano: IFAC.

SHENOY, A. V.; PRAKASH, J.; PRASAD, V.; SHAH, S. L.; MCAULEY, K. B. Practical issues in state estimation using particle filters: Case studies with polymer reactors. **Journal of Process Control**, v. 23, n. 2, p. 120-131, 2013.

SILVA, A. J.; VARESCH, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 9, p. 927-935, 2002a.

SILVA, E. A. da.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 5, p. 791-799, 2002b.

SILVA, A. M.; LIMA, R. M. F.; LEÃO, V. A. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. **Journal of hazardous materials**, v. 221, p. 45-55, 2012.

SILVA, W. B. da. **Aplicação de filtros de partículas para a assimilação de dados em problemas de fronteira móvel**. 2012. 181 p. Tese de Doutorado (Doutor em Engenharia Mecânica) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SINGH, D. K.; KUMAR, V.; MOHAN, S.; BANO, D.; HASAN, S. H. Breakthrough curve modeling of graphene oxide aerogel packed fixed bed column for the removal of Cr (VI) from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 18, p. 150-158, 2017.

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRIGUÉZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: pH influence and desorption studies. **Chemical engineering journal**, v. 228, p. 102-113, 2013.

SOUZA, S. M. A. G. U. de.; PERUZZO, L. C.; SOUZA, A. A. U. de. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. **Applied Mathematical Modelling**, v. 32, n. 9, p. 1711-1718, 2008.

SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; TRIQUES, C. C.; KLEINÜBING, S. J.; KLEN, M. R. F.; BERGAMASCO, R.; JORGE, L. M. de M. Phenomenological mathematical modeling of heavy metal biosorption in fixed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, 2017.

SPEEKENBRINK, M. A tutorial on particle filters. **Journal of Mathematical Psychology**, v. 73, p. 140-152, 2016.

TAIT, S.; CLARKE, W. P.; KELLER, J.; BATSTONE, D. J. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallisation. **Water research**, v. 43, n. 3, p. 762-772, 2009.

THAKARE, Y. N.; JANA, A. K. Performance of high density ion exchange resin (INDION225H) for removal of Cu (II) from waste water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1393-1398, 2015.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

UNUABONAH, E. I.; OWOLABI, B. I. O.; FASUYI, E. I.; ADEBOWALE, K. O. Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer–clay composite adsorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 179, n. 1, p. 415-423, 2010.

VIANNA, F. L. V.; ORLANDE, H. R. B.; DULIKRAVICH, G. S. Prediction of the temperature field in pipelines with Bayesian filters and non-intrusive measurements. In: **Proceedings of the 20th International Congress of Mechanical Engineering, Gramado, RS, Brazil**. 2009.

WALKER, E.; RAYMAN, S.; WHITE, R. E. Comparison of a particle filter and other state estimation methods for prognostics of lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 287, p. 1-12, 2015.

WHITE, P. A.; RASMUSSEN, J. B. The genotoxic hazards of domestic wastes in surface waters. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 410, n. 3, p. 223-236, 1998.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). Guidelines for drinking-water quality. Geneva, v.1, 2008.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). Sulfate in Drinking-water - Background for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. 2004. World Health Organization, Geneva. Disponível em <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf)>. Acesso em: 26 de set de 2017.

WON, W.; LEE, K. S. Nonlinear observer with adaptive grid allocation for a fixed-bed adsorption process. **Computers & Chemical Engineering**, v. 46, p. 69-77, 2012.

WOODARD, F.; CURRAN. Industrial waste treatment handbook. Butter Worth Heinemann. Boston. P. 376 – 391, 2d. 2006.

WU, K. T.; WU, P. H.; WU, F. C.; JRENG, R. L.; JUANG, R. S. A novel approach to characterizing liquid-phase adsorption on highly porous activated carbons using the Toth equation. **Chemical engineering journal**, v. 221, p. 373-381, 2013.

YAN, F.; CHU, Y.; ZHANG, K.; ZHANG, F.; BHANDARI, N.; RUAN, G.; DAI, Z.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B. Determination of adsorption isotherm parameters with correlated errors by measurement error models. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 921-930, 2015.

YOUNAS, U.; IQBAL, S.; SALEEM, A.; IQBAL, M.; NAZIR, A.; NOUREEN, S.; MEHMOOD, K.; NISAR, N. Fertilizer industrial effluents: Physico-chemical characterization and water quality parameters evaluation. **Acta Ecologica Sinica**, v. 37, n. 4, p. 236-239, 2017.

ZHOU, S.; WANG, Y.; LIU, Y.; JI, G. Synchronized Bayesian state estimation in batch processes using a two-dimensional particle filter. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 125, p. 9-23, 2017.